

SÉRIE A n° 131

N° D'ORDRE :

153

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

André CHARRIOU

Préparateur à la Sorbonne

1^{re} THÈSE — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ADSORPTION DES CORPS DISSOUS

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 31 Octobre 1925 devant la Commission d'examen

MM. H. LE CHATELIER *Président.*

CH. FABRY } *Examineurs.*

M. GUICHARD }

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1925

SÉRIE A n° 131

N° D'ORDRE :

153

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

André CHARRIOU

Préparateur à la Sorbonne

1^{re} THÈSE — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ADSORPTION DES CORPS DISSOUS

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 31 Octobre 1925 devant la Commission d'examen

MM. H. LE CHATELIER . . . *Président.*

CH. FABRY } *Examineurs.*

M. GUICHARD }

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1925

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen . . . MOLLARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Prof. honoraires { P. PUISEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.



Professeurs

Emile PICARD . . .	Analyse supérieure et algèbre supérieure
G. KOENIGS . . .	Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . .	Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . .	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . .	Minéralogie.
H. ANDOYER . . .	Astronomie.
P. PAINLEVÉ . . .	Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. HAUG . . .	Géologie.
H. LE CHATELIER . . .	Chimie générale.
Gabriel BERTRAND . . .	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE . . .	Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . .	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ . . .	Chimie appliquée.
G. URBAIN . . .	Chimie minérale.
Emile BOREL . . .	Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . .	Aviation.
Jean PERRIN . . .	Chimie physique.
H. ABRAHAM . . .	Physique.
E. CARTAN . . .	Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . .	Physiologie.
N. . .	Géographie physique.
E. VESSIOT . . .	Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COTTON . . .	Physique générale.
J. DRACH . . .	Application de l'analyse à la géométrie
CHARLES FABRY . . .	Physique.
Charles PÉREZ . . .	Zoologie.
A. LEDUC . . .	Physique théorique et physique céleste.
LÉON BERTRAND . . .	Géologie appliquée et géologie régionale.
R. LESPIEAU . . .	Théories chimiques.
E. RABAUD . . .	Biologie expérimentale.
P. PORTIER . . .	Physiologie comparée.
E. BLAISE . . .	Chimie organique.
P. A. DANGEARD . . .	Botanique.
C. MAURAIN . . .	Physique du globe.
P. MONTEL . . .	Mathématiques générales.
P. WINTREBERT . . .	Anatomie et physiologie comparées.
O. DUBOSQ . . .	Biologie maritime.
M. TIFFENBAU . . .	Chimie (Enseignement P. C. N.).
G. ULIA . . .	Mathématiques générales.
E. HÉROUARD . . .	Zoologie.
Rémy PERRIER . . .	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
G. SAGNAC . . .	Physique théorique et physique céleste.
E. PÉCHARD . . .	Chimie (Enseignement P. C. N.)
V. AUGER . . .	Chimie analytique.
M. GUICHARD . . .	Chimie minérale.
A. GUILLET . . .	Physique.
C. MAUGUIN . . .	Minéralogie.
L. BLARINGHEM . . .	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . .	Pétrographie.

Secrétaire . . . Daniel TOMBECK.

A MON MAITRE

M. le Professeur H. LE CHATELIER
Membre de l'Institut

Hommage de ma profonde reconnaissance.

A MON PÈRE

M. le Général Just CHARRIOU

Affectueux hommage.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR

L'ADSORPTION DES CORPS DISSOUS

INTRODUCTION

Si, dans une solution, on immerge un corps insoluble, la concentration du corps dissous diminue dans le sein du liquide, et une certaine proportion de ce dernier se fixe sur les surfaces du solide.

Ces phénomènes, variant proportionnellement à la surface de contact et indépendants de toute action chimique, sont classés sous le nom d'**adsorption**.

On réserve au contraire le nom d'**absorption** aux cas où la quantité de corps fixé est proportionnelle à la masse du corps insoluble.

Les gaz présentent, du reste, des propriétés absolument comparables à celles des corps dissous.

Les adsorptions, qui se produisent ainsi à la surface de séparation de deux phases, se rencontrent très fréquemment dans de nombreuses branches de la chimie.

Par exemple, lorsqu'on provoque dans les analyses chimiques, par addition d'un réactif, la formation d'un précipité au sein d'une liqueur contenant des sels solubles, ces sels se trouvent souvent entraînés par adsorption, en quantité plus ou moins grande, par le précipité.

Parmi les adsorptions on peut de même citer : les teintures, dues à la propriété qu'ont certains solides de fixer la matière colorante d'une solution, même très étendue ; la fixation des gaz par le charbon et son pouvoir décolorant ; la clarification des solutions ; l'insolubilisation des fertilisants minéraux dans le sol.

Enfin les propriétés des colloïdes et des catalyseurs sont souvent intimement liées à l'adsorption.

Depuis la première observation de ces faits par THOULET ⁽¹⁾, de nombreux travaux ont été exécutés dans cette voie et un historique en a été publié dans la thèse de Er. TOPORESCU (Paris, 1922).

(1) *Comptes-rendus*, t. 99, p. 1072, 1884 ; t. 100, p. 1002, 1885.

Charriou.

ÉQUILIBRE D'ADSORPTION

La quantité du corps soluble adsorbé au contact d'une phase solide, va d'abord en croissant avec la durée du contact, puis tend vers une limite fixe. Il se produit généralement là un phénomène d'équilibre, car si on fait croître la concentration de la dissolution, on augmente la quantité de matière adsorbée et si on la fait décroître, le phénomène inverse tend à se produire, sans que, cependant, on obtienne, pour une concentration donnée de la solution, la même adsorption en opérant par concentration croissante ou décroissante.

La fixité de la limite d'adsorption est cependant suffisante pour que l'on puisse chercher à rattacher le poids de matière adsorbée à la concentration de la dissolution par une formule algébrique. Les expériences sont habituellement réalisées en opérant par concentrations croissantes; dans ces conditions FREUDLICH a montré que l'on pouvait exprimer la loi du phénomène par une formule exponentielle

$$X = K \cdot C^{\frac{1}{n}}.$$

Dans laquelle X et C sont les concentrations correspondantes du corps adsorbé, dans le corps adsorbant et dans la dissolution. L'exposant $\frac{1}{n}$ dépend de la nature des corps adsorbés et adsorbants et de celle du dissolvant.

Si l'on transforme cette formule par les logarithmes, on obtient l'expression linéaire suivante

$$\text{Log. } X = \frac{1}{n} \cdot \text{Log. } C + \text{Log. } K.$$

Elle peut être représentée graphiquement par une droite.

SCHMIDT ⁽¹⁾ a proposé une formule plus compliquée d'après laquelle l'adsorption ne croîtrait pas indéfiniment avec la concentration de la dissolution, mais tendrait vers une limite fixe.

L'une ou l'autre de ces formules ont servi à représenter un grand nombre de mesures déjà faites.

Ainsi, la loi de Freudlich a été notamment vérifiée par M. BILTZ ⁽²⁾ qui a trouvé pour les adsorptions d'acide arsénieux par l'oxyde ferrique la relation

$$x = 0,631 C^{\frac{1}{3}}$$

ces travaux ont, du reste, été discutés par A. REYSCHLER ⁽³⁾.

BANCELIN ⁽⁴⁾ a trouvé une application de cette loi pour les adsorptions de chlo-

⁽¹⁾ Zeit. Phys. Chem., t. 74, p. 689, 1910; t. 77, p. 641, 1911; t. 78, p. 667, 1912.

⁽²⁾ Ber. deutsch. Chem. Ges., t. 37, p. 3138, 1904.

⁽³⁾ Jour. Chem. Phys., t. 7, p. 362, 1909.

⁽⁴⁾ Thèses, Paris, 1924.

rure de sodium par le verre et des colorants par une surface de mercure, mais seulement dans le cas où la concentration n'a varié que dans un faible intervalle.

D'autre part l'équation de Schmidt représente bien les adsorptions d'acide acétique par le charbon ainsi que quelques entraînements par le sulfate de baryte.

Or la recherche des lois générales de l'adsorption suppose la réversibilité du système, c'est à-dire l'existence d'un état d'équilibre entre la concentration du corps en solution et celle du même corps fixé sur le solide. Pour vérifier les lois, les mesures doivent donc être faites sans modifier en rien les conditions d'équilibre.

Je n'ai pas étudié ce problème. Me préoccupant surtout du rôle des phénomènes d'adsorption dans l'analyse chimique, j'ai réalisé les dosages seulement après lavage prolongé à l'eau pure des précipités.

Les mesures effectuées ainsi ne correspondent pas à un système en équilibre. Cette absence d'équilibre tient à l'influence des trois facteurs suivants :

1° Lenteur de l'établissement de l'équilibre ;

2° Résistances passives, analogues au frottement pouvant s'opposer complètement à l'équilibre.

3° Enormité du volume des eaux de lavage nécessaires pour obtenir une faible variation du poids de matière adsorbée.

Malgré ces réserves relatives à l'absence d'équilibre, on verra que la plupart de mes résultats expérimentaux peuvent être convenablement représentés par la formule logarithmique de Freudlich.

BUTS DE LA PRÉSENTE ÉTUDE

Dans ce travail, je me suis proposé d'étudier méthodiquement les adsorptions de certains corps minéraux, en solution aqueuse, par d'autres composés minéraux insolubles.

J'ai eu soin de n'employer comme substances adsorbantes ou adsorbées que des corps de composition et de fonction chimiques parfaitement définies et sous un état physique bien connu.

J'ai isolé les divers facteurs de l'adsorption : concentration, température, agitation, lavages, force électromotrice, action de diverses substances, et j'ai fait une observation systématique de leur influence. J'ai mesuré la grandeur des adsorptions pour ces divers cas et j'ai essayé de déduire de ces expériences l'explication du mécanisme de ces phénomènes ainsi que la détermination de certaines règles générales auxquelles ils sont soumis. J'ai ainsi, en particulier, recherché les lois du déplacement réciproque des corps adsorbés par les précipités.

Ces recherches ont été entreprises dans le but de préciser les phénomènes d'adsorption qui se présentent dans la chimie analytique et d'arriver par leur connaissance plus complète à supprimer les erreurs corrélatives des dosages. Accessoirement, j'ai abordé le problème du lavage des papiers photographiques et la question de la mobilisation de la potasse dans les sols. J'ai fait également des expériences sur la modification du pouvoir catalytique de l'alumine par l'adsorption de différents corps.

Les recherches présentées dans cette thèse ont été effectuées au laboratoire de Chimie Générale, à la Sorbonne.

Je prie mon cher maître, M. le professeur H. Le Chatelier, de recevoir mes sentiments de vive gratitude pour les précieuses indications et encouragements qu'il m'a donnés au cours de ce travail, et les marques de bienveillance qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je suis heureux de remercier, en outre, très sincèrement M. le professeur M. Guichard de l'actif intérêt qu'il m'a témoigné ainsi que du profit que j'ai retiré de ses conseils éclairés.

Je leur garde une profonde reconnaissance pour le goût qu'ils m'ont donné de la recherche scientifique.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE CERTAINS PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION

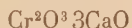
PREMIERE PARTIE

ADSORPTION DE LA CHAUX PAR L'OXYDE FERRIQUE

Er. TOPORESCU a étudié les entraînements de la chaux par l'oxyde ferrique, dans la précipitation par addition d'ammoniaque, de cet oxyde, au sein d'une solution d'un sel de chaux ⁽¹⁾.

Il a mesuré la variation de cette adsorption avec la concentration de chlorure de calcium dans la solution, jusqu'à 1,59 pour 100. Il concluait que la proportion de chaux entraînée croît d'abord avec la concentration en chlorure de calcium, pour tendre ensuite vers une limite correspondant à 13,5 % du poids de l'oxyde de fer précipité.

J'ai pensé qu'il serait intéressant d'étudier le phénomène dans le domaine des grandes concentrations de la liqueur primitive en chlorure de calcium. J'avais ainsi pour but de tracer la courbe complète d'adsorption et de rechercher si l'on atteint des quantités de chaux entraînées correspondant à une combinaison définie. Dans des conditions analogues, pour les entraînements par l'oxyde chromique, TOPORESCU avait en effet observé l'existence de combinaisons définies de forme



et, en précipitant par de la potasse de l'oxyde de fer au sein d'une solution de chlorure de calcium, PELOUZE avait obtenu un ferrite $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO}$ ⁽²⁾.

Certains auteurs ont déjà, du reste, émis l'hypothèse que, tout au moins dans quelques cas, les entraînements par les précipités pouvaient tenir non pas à un phénomène d'adsorption, mais à une véritable combinaison chimique.

⁽¹⁾ *Comptes-rendus*, t. 170, p. 125, 1920, et thèses, Paris, 1922.

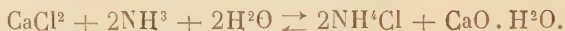
⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 33, p. 9, 1851.

Ainsi LINDER et PICTON ⁽¹⁾ pour les entraînements de soufre par les sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré, VAN BEMLEN pour ceux par la silice ou le bioxyde de manganèse ⁽²⁾, MARC ⁽³⁾ dans certains cas d'entraînements par les carbonates, concluent à la prédominance des actions chimiques.

Je montrerai au contraire ici que l'on se trouve bien en présence d'une adsorption et qu'il n'y a pas formation d'un ferrite de chaux.

MÉCANISME DE L'ADSORPTION

Le poids de chaux adsorbé semble devoir être fonction de la concentration de chaux existant dans la solution saline, au moment de la précipitation de l'oxyde ferrique par l'ammoniaque. L'excès de solution ammoniacale donnant en présence du chlorure de calcium l'équilibre suivant :



D'après la loi de l'action de masse, la concentration de l'hydrate de chaux et par suite son adsorption doit varier dans le même sens que celles du chlorure de calcium et de l'ammoniaque et en sens contraire de celle du chlorhydrate d'ammoniaque. C'est ce que je me suis aussi proposé de vérifier.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE

Dans une solution contenant un mélange de chlorure ferrique et de chlorure de calcium, amenée à 50 cm³, l'oxyde ferrique était précipité par une solution d'ammoniaque, en quantité variable suivant les expériences.

La précipitation était effectuée à froid et la liqueur était ensuite chauffée pendant 15 minutes sur un bain-marie bouillant.

Après filtration, le précipité était lavé avec de l'eau bouillante jusqu'à disparition de la présence de l'acide chlorhydrique dans les eaux de lavage, observée en traitant ces eaux par une solution de nitrate d'argent.

La partie insoluble était ensuite dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu et on réalisait par l'ammoniaque une deuxième précipitation de l'oxyde ferrique en évitant de mettre dans la liqueur un trop grand excès d'ammoniaque. Après filtration le nouveau précipité était lavé avec une solution étendue d'azotate d'ammoniaque. La chaux adsorbée pendant la première précipitation restait alors en solution et elle était précipitée, dans les eaux de lavage, à l'état d'oxalate de chaux. Cet oxalate était enfin recueilli sur un filtre et dosé à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potassium.

⁽¹⁾ Jour. Chem. Soc., t. 67, p. 63, 1895.

⁽²⁾ Zeit. Anorg. Chem., t. 23, p. 321, 1900.

⁽³⁾ Zeit. Physic. Chem., t. 81, p. 641, 1913.

Cette dernière opération donnait le poids de chaux adsorbé par l'oxyde ferrique.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CHLORURE DE CALCIUM

La précipitation était réalisée avec une quantité constante d'ammoniaque, c'est-à-dire avec une solution contenant 4 grammes de NH_3 , au sein de liqueurs de concentrations diverses en chlorure de calcium.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Solution CaCl^2 ‰	Précipité		
	Fe^2O^3	CaO adsorbée	CaO absorbée ‰
gr.	gr.	gr.	
3,87	0,222	0,0312	14,2
4,28	0,222	0,03168	14,4
4,83	0,222	0,0319	14,5
11,8	0,222	0,0327	15

Ces chiffres ainsi que le diagramme représenté dans la figure n° 1, qui porte en abscisses les concentrations du chlorure de calcium dans la solution et en ordon-

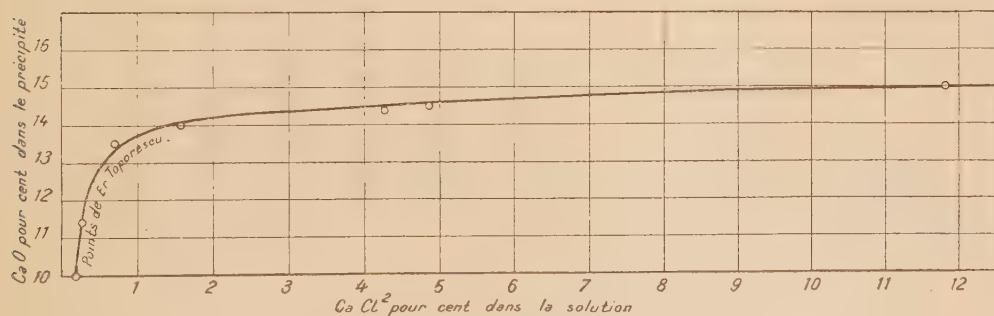


Fig. 1. — Adsorption de la chaux par l'oxyde ferrique.

nées les concentrations de chaux dans le précipité, montrent que l'entraînement croît très lentement avec la concentration en chlorure de calcium. Cette courbe se raccorde exactement à celle de E. Toporescu, correspondant à des concentrations plus faibles, mais elle ne démontre pas l'existence d'une limite.

Les poids de chaux adsorbés sont beaucoup trop faibles pour qu'on puisse envisager la formation d'une combinaison définie.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AMMONIAQUE

La précipitation était réalisée avec des quantités variables d'ammoniaque, au sein de solutions de concentration constante en chlorure de calcium et en oxyde ferrique.

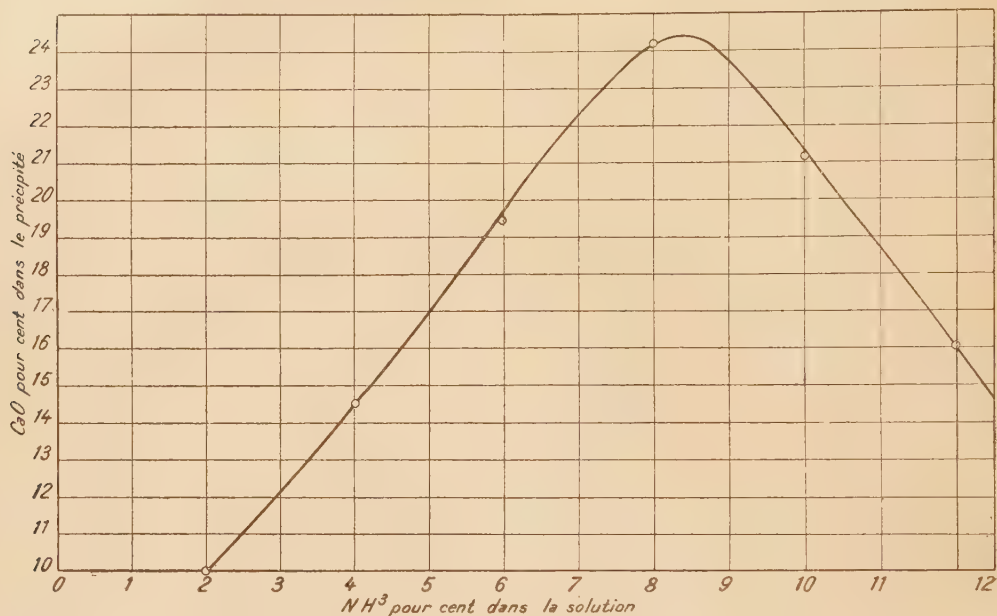


Fig. 2. — Influence de l'ammoniaque dans l'adsorption de la chaux par l'oxyde ferrique.

La variation de l'adsorption en fonction de la concentration d'ammoniaque dans la liqueur primitive est représentée dans le tableau suivant ainsi que dans la courbe de la figure n° 2.

Solution		Précipité		
CaCl ² ‰	NH ³ ‰	Fe ² O ³	CaO adsorbée	CaO adsorbée ‰
gr.	gr.	gr.	gr.	
4,83	2	0,222	0,0222	10
»	4	»	0,0319	14,5
»	6	»	0,0428	19,4
»	8	»	0,0532	24,2
»	10	»	0,0461	21,1
»	12	»	0,0355	16,1

Le poids de chaux entraîné augmente d'abord avec les proportions croissantes d'ammoniaque, puis passe par un maximum et diminue ensuite.

On peut attribuer l'existence de ce maximum à ce qu'il se forme entre l'ammoniaque et le chlorure de calcium une combinaison d'addition, favorisée par la présence d'une forte concentration d'ammoniaque dans la solution.

J'ai, en effet, supposé, au début de cette étude, que l'adsorption était fonction d'un équilibre de dissociation hydrolytique entre le chlorure de calcium, l'ammoniaque, le chlorure d'ammonium et la chaux. Un excès d'ammoniaque tendra donc, d'une part, à déplacer l'équilibre dans le sens de la mise en liberté de chaux, c'est-à-dire à augmenter l'adsorption; d'autre part, en se combinant en partie avec le chlorure de calcium, il diminuera la concentration de ce dernier et par suite tendra à déplacer l'équilibre dans le sens d'une diminution de l'adsorption. Lorsque les quantités d'ammoniaque seront faibles, le premier phénomène sera prépondérant car une très petite proportion de chlorure de calcium se combinera (cette combinaison d'addition est, en effet, une réaction limitée). Au contraire, lorsque la concentration d'ammoniaque deviendra grande, par rapport à celle du chlorure de calcium, ce dernier va être fixé presque entièrement par l'ammoniaque, en effet l'adsorption diminuera considérablement, en raison du deuxième phénomène que j'ai exposé. On comprend ainsi qu'il y ait une concentration correspondant à un maximum d'adsorption.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai mesuré les tensions de vapeur de solutions d'ammoniaque de mêmes concentrations, en présence de quantités croissantes de chlorure de calcium et de chlorure de sodium :

1° Action du chlorure de calcium :

		Tensions en centimètres de mercure
Solution d'ammoniaque à 12 mol. par litre		17,6
» » » + 24 % de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		15,5
» » » + 53,5 % de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		13,1

2° Action du chlorure de sodium :

		Tensions en centimètre de mercure
Solution d'ammoniaque à 12 mol par litre		17,6
» » » + 17,5 % de NaCl		19,2
» » » saturée de NaCl		21,05

La présence du chlorure de sodium, qui ne donne aucune combinaison avec l'ammoniaque, augmente, comme on pouvait le prévoir, la tension de vapeur de la solution ammoniacale; au contraire la présence du chlorure de calcium diminue cette même tension : cela prouve donc l'existence d'une combinaison ammoniacale de chlorure de calcium, et confirme l'hypothèse émise précédemment.

On aurait pu attribuer aussi la diminution de tension de vapeur de l'ammoniaque à la formation d'un oxy-chlorure, mais ces derniers sont très peu solubles; or malgré la forte proportion d'ammoniaque entrant en réaction je n'ai observé aucun précipité.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE

La précipitation d'un poids constant d'oxyde ferrique était réalisé avec des quantités constantes d'ammoniaque, au sein de solutions de mêmes concentrations en chlorure de calcium, mais de concentrations diverses en chlorure d'ammonium.

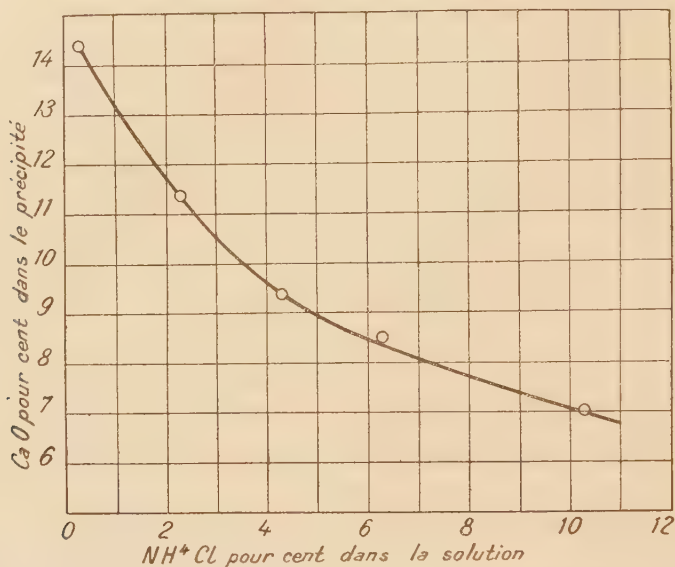


Fig. 3. — Influence du chlorhydrate d'ammoniaque dans l'adsorption de la chaux par l'oxyde ferrique.

Le tableau suivant indique la variation de l'adsorption en fonction de la teneur de la liqueur primitive en chlorure d'ammonium, ces chiffres ont permis l'établissement de la courbe de la figure n° 3.

Solution		Précipité		
CaCl ₂ ‰	NH ₄ Cl ‰	Fe ₂ O ₃	CaO adsorbée	CaO adsorbée ‰
gr.	gr.	gr.	gr.	"
4,28	0,3	0,22	0,03168	14,4
"	2,3	"	0,0255	11,4
"	4,3	"	0,0205	9,33
"	6,3	"	0,01776	8,5
"	10,3	"	0,0154	7

Le poids de chaux adsorbé diminue donc lentement quand la concentration du chlorhydrate d'ammoniaque augmente.

CONCLUSIONS

1° Ces recherches, complétant celles de Er. Toporescu, m'ont permis de construire la courbe entière des entraînements de chaux par l'oxyde ferrique, cette dernière montre que l'adsorption, qui est d'abord une fonction rapidement croissante de la concentration initiale en chlorure de calcium, augmente de plus en plus lentement lorsque l'on atteint de grandes proportions de ce sel, sans qu'il soit néanmoins possible de mettre en évidence l'existence d'une limite.

2° Je n'ai pas observé de combinaisons définies d'oxyde de fer et de chaux, et les variations en fonction des concentrations en chlorure de calcium, ammoniacque et sels ammoniacaux vérifient l'hypothèse émise au début de ce paragraphe : *l'adsorption est fonction de la quantité de chaux mise en liberté dans la solution par l'hydrolyse du chlorure de calcium.*

3° L'adsorption de la chaux par l'oxyde de fer ne peut pas être représentée par la formule de Freundlich. Il n'y a là rien de surprenant étant donné la multiplicité des corps en présence et leurs réactions mutuelles possibles, en particulier la combinaison de l'ammoniac avec le chlorure de calcium.

APPLICATION A L'ANALYSE

Séparation de la chaux et de l'oxyde ferrique par précipitation. — On peut déduire de mes expériences que pour se rapprocher, dans les analyses chimiques, des conditions d'entraînement minimum, il faut opérer sur une liqueur très peu concentrée en chlorure de calcium et fortement en sels ammoniacaux. On emploiera, en outre, une quantité d'ammoniacque aussi faible que possible pour précipiter l'oxyde ferrique.

DEUXIÈME PARTIE

ADSORPTION DES ACIDES PAR L'ALUMINE

Si l'on précipite de l'alumine par une solution d'ammoniacque au sein d'une solution d'un autre sel, cette alumine entraîne par adsorption une partie du corps dissous, et il est impossible de séparer complètement les deux corps par filtration et lavages.

Ce phénomène est immédiatement visible dans le cas où l'on effectue la précipitation de l'alumine dans une solution colorée, par exemple : chromate alcalin, sels de cobalt, sels de cuivre; le précipité reste coloré en jaune, rose ou bleu malgré les lavages à l'eau bouillante.

§ 1. — ADSORPTION DE L'ACIDE CHROMIQUE

Influence de la concentration de la solution en chromate. — Dans une solution de chromate de potassium et de nitrate d'aluminium, amenée à 100 cm³, la précipitation était réalisée à l'ébullition avec 2 cm³ d'une solution d'ammoniaque à 10 mol. par litre. Après repos de 5 minutes sur un bain-marie bouillant, puis filtration, l'alumine était lavée sur le filtre avec de l'eau bouillante jusqu'à disparition de la présence de l'acide chromique dans les eaux de lavages; c'est-à-dire jusqu'à ce que ces eaux ne donnent plus de trace de précipité avec une solution d'acétate de plomb.

Le précipité était alors dissous dans de l'acide sulfurique étendu et l'acide chromique était titré par addition d'une quantité connue de sulfate double de fer et d'ammoniaque, suivie du dosage de l'excès de fer par une solution de permanganate de potasse à 1/50 normale.

On voit d'après le tableau ci-dessous que *la proportion d'acide chromique adsorbé croît d'abord rapidement avec la concentration de chromate de potassium dans la liqueur initiale, puis, pour les fortes concentrations, augmente beaucoup plus lentement.*

Solution CrO ₄ K ₂	Précipité		
	Al ₂ O ₃	CrO ₃ adsorbé	CrO ₃ adsorbé %
gr.	gr.	gr.	
0,1	0,139	0,0014	1
0,2	0,139	0,0017	1,23
0,3	0,139	0,0021	1,51
0,4	0,139	0,0026	1,87
0,5	0,139	0,0035	2,16
1	0,139	0,0051	3,7
5	0,139	0,0076	5,5
10	0,139	0,0095	6,85

Il a été impossible de mesurer l'entraînement pour des concentrations plus élevées, car en mélangeant le chromate de potassium et le nitrate d'aluminium il se produit un précipité qui ne peut être dissous qu'en ajoutant des quantités assez fortes d'acide nitrique, ce qui change trop les facteurs de l'entraînement, tandis que jusqu'à 0,5 % ce précipité se dissout à l'ébullition (les trois derniers résultats ont du reste été obtenus en ajoutant 1 cm³ d'acide nitrique).

On comprend d'après ces chiffres, comment en redissolvant l'alumine colorée par l'acide chromique dans un peu d'acide azotique et en précipitant une deuxième fois par l'ammoniaque, on la débarrasse complètement de l'acide chromique. Dans les solutions très diluées en chromate l'adsorption est en effet négligeable.

Courbe d'adsorption. — La courbe de la figure n° 4 représente les variations de l'adsorption pour les concentrations de chromate de potassium entre 0,1 et 0,5 %.

Dans cet intervalle la concentration du CrO^3 dans l'alumine peut être considérée comme à peu près proportionnelle à celle de CrO^4K^2 dans la solution ⁽¹⁾.

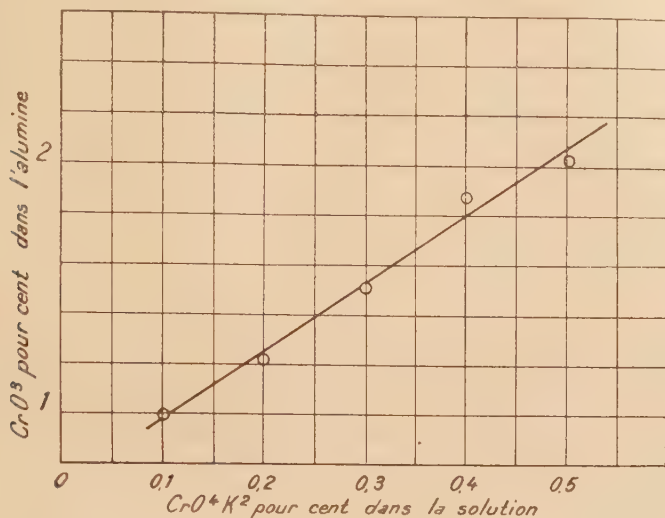


Fig. 4. — Adsorption de l'acide chromique par l'alumine.

Vitesse d'adsorption. — Les adsorptions d'acide chromique par l'alumine, que je viens d'étudier, étaient réalisées en précipitant l'alumine par l'ammoniaque au sein d'une solution de chromate de potasse.

J'ai recherché si de l'alumine hydratée, préalablement précipitée et lavée, mise en contact avec une solution de chromate de potassium à 0,5 % adsorbait aussi de l'acide chromique et j'ai mesuré l'influence du temps sur ces adsorptions.

Les lavages et dosages ont été rigoureusement réalisés de la même façon que dans les expériences précédentes.

Durée du contact		Al^2O^3	CrO^3 adsorbé	CrO^3 adsorbé %
1° sans agitation	30 minutes....	0,139	0,0009	0,64
	24 heures	0,139	0,0012	0,86
	48 heures	0,139	0,0013	0,94
2° avec une légère agitation à l'aide de bulles d'air	36 heures	0,139	0,0026	1,87

L'alumine tend donc à fixer ainsi presque autant d'acide chromique que par précipitation, mais seulement après un contact très long, tandis que par précipitation l'adsorption est très rapide. En effet, au moment de la précipitation les grains d'alu-

⁽¹⁾ Je n'ai pas porté sur cette courbe les points correspondants à des concentrations de chlorure de calcium supérieures à 0,5 %. Les mesures effectuées pour ces concentrations, comme je l'ai expliqué précédemment, en présence d'acide nitrique, ne pouvant être comparables avec les précédentes, car les conditions d'équilibre ne sont plus les mêmes.

mine sont extrêmement fins et offrent, par suite, une surface considérable. Au contraire, soumis à des repos, filtrations, lavages, les grains s'agglomèrent en grumeaux relativement très volumineux, ayant quelquefois près de 1 millimètre de diamètre, quand leurs éléments constitutifs sont invisibles au microscope, par conséquent ont moins de $1/10000$ de millimètre. Le contact entre les particules du corps insoluble et le liquide est ainsi beaucoup moins intime qu'au moment de la précipitation : *il faut dans ce cas laisser plusieurs jours les corps en contact, pour que l'équilibre soit atteint, et la quantité de corps dissous adsorbé ainsi semble n'être jamais aussi considérable que dans les précipitations.*

Comme on pouvait le prévoir, une légère agitation augmente beaucoup, dans ces expériences, la vitesse d'adsorption.

§ 2. — ADSORPTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Influence de la concentration de la solution en sulfate. — Dans une solution de sulfate d'ammoniaque et d'azotate d'aluminium, amenée à 100 centimètres cubes, la précipitation était réalisée à l'ébullition avec 2 centimètres cubes d'une solution d'ammoniaque à 10 molécules par litre. Après repos de 5 minutes sur un bain-marie bouillant, puis filtration, l'alumine était lavée avec de l'eau bouillante jusqu'à disparition de la présence de l'acide sulfurique dans les eaux de lavage.



Fig. 5. — Adsorption de l'acide sulfurique par l'alumine.

Le précipité était ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, et l'acide sulfurique était dosé à l'état de sulfate de baryum. Afin d'éviter : 1° les entraînements des sels solubles par le sulfate de baryum : 2° les pertes dues à la finesse des grains de ce sel, qui eussent été des causes d'erreurs importantes : la précipitation était réalisée à froid, en introduisant goutte à goutte une solution de chlorure de baryum à 1 $\frac{0}{100}$, puis continuée avec une solution à 1 $\frac{0}{100}$, pendant que la liqueur était

violemment agitée avec un agitateur mécanique. Après repos de 12 heures, le sulfate de baryum était recueilli sur un filtre, calciné et pesé ⁽¹⁾.

Solution $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	Précipité		
	Al_2O_3	SO_3 adsorbé	SO_3 adsorbé %
gr.	gr.	gr.	
0,5	0,137	0,0038	2,77
1	0,137	0,0056	4,1
2	0,137	0,0075	5,5
3	0,137	0,0086	6,2
5	0,137	0,011	8
10	0,137	0,0134	10
20	0,137	0,0159	11,6
Saturation à 18° (environ 75 gr.)	0,137	0,028	20,4

Les résultats indiqués dans ce tableau m'ont permis de tracer la courbe complète représentative de ces phénomènes (fig. 5). Elle montre que l'adsorption croît

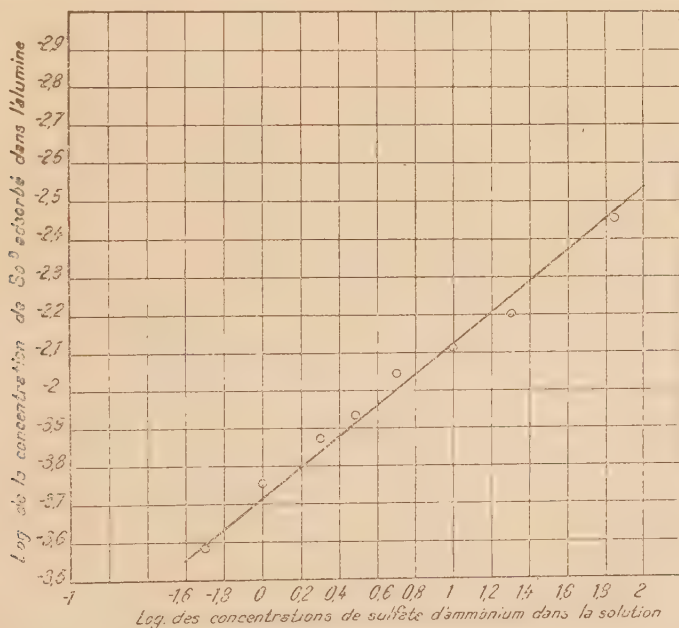


Fig 6. — Adsorption de l'acide sulfurique par l'alumine. (Coordonnées logarithmiques).

d'une façon constante avec la concentration initiale du sulfate d'ammoniaque dans la liqueur.

⁽¹⁾ Pour réaliser ce mode d'analyse, je me suis appuyé sur les expériences de MOSER et KOHN (Zeit. Anorg. Chem., 1922, 122, 299, 310), de MEINCKE (Zeit. Anal. Chem., t. 38, pages 209, 217) et de KORTE (Chem. Soc., t. 87, page 1503, 1905).

Bien que les mesures aient été réalisées jusqu'à une concentration de sulfate d'ammoniaque, correspondant à la saturation de ce sel, dans la liqueur, *je n'ai pas observé l'existence d'une limite à l'adsorption* et les quantités maxima de SO_3 adsorbé ne correspondent pas à la formation d'une combinaison définie avec l'alumine.

Cette variation, représentée dans la figure 6 en coordonnées logarithmiques, est sensiblement linéaire; elle vérifie donc la formule de Freundlich.

L'exposant de cette formule est de 0,41.

L'équation en est donc

$$X = K \cdot C^{0,41}.$$

REMARQUE N° 1. — *Action de l'eau sur les adsorptions des acides par l'alumine.*

A) Après précipitation, dans une solution contenant 0,139 gr. d'alumine et 0,5 gr. de chromate de potassium pour 100 centimètres cubes, et après décantation de la liqueur surnageante, le précipité a été lavé sur le filtre avec de l'eau bouillante; quelques centimètres cubes d'eau de lavage étaient recueillis tous les 25 centimètres cubes, et le chromate de potassium y était dosé par la mesure de la conductibilité électrique.

Après lavage avec 25 cm ³ d'eau bouillante, la concentration du chromate de potassium dans les eaux de lavage était de.....		1 pour 300
avec 50 cm ³		1 pour 16 000
» 75 cm ³		1 pour 152 000
» 100 cm ³		1 pour 300 000
» 125 cm ³		1 pour 400 000

Comme après ce lavage avec 125 centimètres cubes d'eau le précipité contenait encore 2,16 % d'acide chromique entraîné, on voit qu'il faudrait des volumes infinis d'eau bouillante pour séparer l'alumine et l'acide chromique par lavages sur le filtre.

B) Après la précipitation, la liqueur surnageante étant décantée, le précipité était porté à l'ébullition pendant 10 minutes avec 100 centimètres cubes d'eau, puis décanté et ainsi de suite un certain nombre de fois. Le précipité était alors recueilli sur un filtre où l'on terminait le lavage.

Solution CrO_3K^2	Nombre de décantations	Précipité		
		Al_2O_3	CrO_3 adsorbé	CrO_3 adsorbé %
0,5	1 décantation..	0,139	0,0026	1,87
0,5	3 décantations..	0,139	0,0013	0,93
0,1	3 décantations..	0,139	0	0

Dans le cas des très faibles concentrations en chromate de potassium il est donc possible de séparer ainsi l'alumine et l'acide chromique. Pour les concentrations supérieures, cette séparation nécessiterait un trop grand nombre de décantations pour être pratique⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Des résultats tout à fait analogues ont été obtenus avec des adsorptions d'acide sulfurique par l'alumine.

REMARQUE N° 2. — *Mécanisme de l'adsorption*

J'ai recherché en premier si l'alumine adsorbait le chromate de potasse, et le sulfate d'ammoniaque ou bien seulement les acides de ces sels.

1° *Chromate de potasse* : Je n'ai pu caractériser la présence de la potasse dans le précipité par la méthode très sensible de la coloration de la flamme vue au travers d'une cuve contenant une solution d'indigo ⁽¹⁾. Or ce procédé permet de reconnaître la potasse dans une solution de chromate de potasse à 1 ¹⁰/₁₀₀.

L'alumine a donc adsorbé de l'acide chromique et non du chromate de potasse.

2° *Sulfate d'ammoniaque* : Je n'ai pu caractériser la présence de l'ammoniaque dans le précipité, par les méthodes les plus sensibles.

3° *Sulfate de potasse ou sulfate de lithine*.

Dans le cas du premier sel je n'ai pu trouver trace de la potasse dans le précipité.

Dans le cas du sulfate de lithine, le précipité donnait la flamme rouge du lithium, mais un dosage spectroscopique approximatif a permis de voir que la quantité de lithine adsorbée est infiniment petite à côté de celle de l'acide sulfurique adsorbé.

L'alumine a donc adsorbé de l'acide sulfurique et non les sels de cet acide.

Je suis par suite amené à conclure : *si l'on précipite de l'alumine au sein d'une solution d'un chromate ou d'un sulfate, cette alumine adsorbe l'acide ; la base reste en solution.*

Je vais essayer, maintenant, de donner une explication du mécanisme de ces adsorptions :

A) On peut supposer que l'adsorption de l'acide chromique est la conséquence de l'équilibre de dissociation hydrolytique suivant



l'acide chromique mis en liberté par cette réaction venant se fixer sur l'alumine ⁽²⁾.

Une hydrolyse semblable peut aussi exister pour le sulfate d'ammoniaque



Chimiquement, il est difficile de concevoir la présence d'acide sulfurique sur de l'alumine, par suite de la grande solubilité de l'alumine hydratée dans cet acide. On pourrait alors supposer qu'il se forme sous l'action de l'acide sulfurique, des sulfates basiques d'alumine insolubles.

Mais, étant donné qu'un corps à l'état adsorbé perd un certain nombre de ses propriétés physiques comme sa solubilité, il est naturel d'admettre que ses propriétés chimiques sont en parties dissimulées et qu'ainsi il ne réagit pas sur le corps qui le supporte.

⁽¹⁾ Dans ce but : soit une petite partie du précipité était prélevée sur un fil de platine et introduite dans la flamme d'un brûleur ; soit le précipité était dissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique et cette solution était analysée dans la flamme.

⁽²⁾ Max GELOSO dans des expériences sur le bioxyde de manganèse, attribue de même l'adsorption à un équilibre de dissociation hydrolytique dans la solution (*Comptes Rendus*, t. 176, page 1884, 1923).

B) Certains auteurs, parmi lesquels Frion ⁽¹⁾, Audubert et M^{lle} Quintin ⁽²⁾, ont émis l'hypothèse, dans les systèmes étudiés par eux, de l'existence d'adsorptions d'ions ; et ils ont rapproché ces phénomènes de la théorie de J. Perrin relative à l'électrification de contact des grandes parois ⁽³⁾.

Les adsorptions des acides par l'alumine, pourraient de même être expliquées par ce mécanisme.

Les particules d'alumine en suspension dans l'eau possèdent une charge électrique et adsorbent les ions CrO_4^{2-} et SO_4^{2-} présents dans la liqueur par suite de la dissociation électrolytique des chromates ou des sulfates et portant une charge de signe contraire.

Mais je ferais à cette théorie certaines objections. Dans mes expériences, contrairement à celles des auteurs précédents, le corps adsorbant était séparé de la liqueur, par filtration et lavage, après une certaine durée de contact. Si dans la solution on peut admettre que la concentration des ions est plus grande à la surface du solide que dans le sein même du liquide, il est difficile de concevoir des ions restant sur le précipité, lorsque ce dernier est retiré de la liqueur. Il faudrait alors supposer que les ions se déchargent ; d'une part on devrait avoir dégagement de gaz ou dépôt électrolytique de l'ion non adsorbé, et d'autre part dans le cas des adsorptions des ions métalliques comme Fe ou Ca, on obtiendrait sur le précipité le dépôt de ces corps à l'état métallique ; or ces deux phénomènes n'ont jamais été observés.

TROISIÈME PARTIE

ADSORPTION DE LA POTASSE PAR L'ACIDE HUMIQUE

La terre végétale est constituée par l'association de divers composés minéraux avec des composés organiques appartenant à la famille des acides humiques. Il semble que le rôle des matières humiques soit, comme l'hypothèse en a été admise, de fixer dans le sol une partie importante des fertilisants minéraux, qui sans cela seraient rapidement enlevés par les eaux en pure perte.

C'est ainsi que la potasse mise dans les terres sous forme de sels solubles, y subsiste en assez grande proportion à l'état insoluble.

J'ai vérifié l'hypothèse déjà émise, suivant laquelle cette insolubilisation de la potasse tenait, en particulier, à son adsorption par l'acide humique et j'ai fait l'étude de ce phénomène.

PRÉPARATION DE L'ACIDE HUMIQUE

Dans mes expériences je me suis servi d'acide humique préparé à partir du sucre suivant la méthode indiquée par BERTHELOT et ANDRÉ ⁽¹⁾, afin d'avoir un corps de composition constante et ne contenant pas de matières minérales.

(1) Diplôme, Paris, 1908.

(2) *Comptes Rendus*, t. 180, page 513, 1925.

(3) *Journ. Chem. Phys.*, t. 2, n° 10 ; t. 3, n° 1.

(4) *Comptes Rendus*, t. 112, page 916, 1891.

150 grammes de sucre dissous dans l'eau et portés à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique pur et concentré donnent, après lavages prolongés à l'eau bouillante, environ 25 grammes d'acide humique.

Ce corps séché à 100° renferme, d'après Berthelot, environ 65 % de carbone, 4,5 % d'hydrogène et 30 % d'oxygène, et correspond à une formule variant entre $C^{36}H^{14}O^{12}$ et $C^{30}H^{16}O^{14}$ suivant l'intensité de l'action de l'acide chlorhydrique.

Après dessiccation il était finement pulvérisé au mortier d'agate et conservé à l'abri de l'humidité.

I. — ACIDE HUMIQUE ET POTASSE

Des quantités connues d'acide humique, séché à 100°, étaient mises en présence de solutions de potasse à diverses concentrations, à froid, pendant 36 heures, avec une légère agitation réalisée au moyen d'un agitateur en verre mû par une turbine à eau.

Une partie de la matière initiale passe dans le liquide, soit en solution, soit à l'état colloïdal; l'acide sulfurique étendu en précipite un acide brun de même composition que le précédent.

Après filtration, l'acide humique était lavé, à l'eau froide, jusqu'à disparition de la présence de la potasse dans les eaux de lavage (environ 600 centimètres cubes)⁽¹⁾. La partie insoluble était ensuite séchée et pesée.

Après destruction de la matière organique par l'acide nitrique, la potasse fixée dans l'acide humique était dosée à l'état de perchlorate. Dans ce but l'acide humique était dissous dans de l'acide azotique; après dessiccation, le résidu était transformé en perchlorate par l'acide perchlorique, lavé à l'alcool, desséché à 150°, puis pesé.

Dans quelques expériences j'ai aussi dosé la potasse restant dans la liqueur après séparation de la partie insoluble de façon à comparer les poids de potasse restant fixés sur l'acide humique avant et après lavage.

Liquueur primitive		Potasse fixée dans l'acide humique avant lavage	Partie insoluble après lavage		
Potasse ‰	Acide humique		Acide humique	Potasse adsorbée	Potasse adsorbée ‰
	gr.	gr.	gr.	gr.	
0,05	2		1,91	0,026	1,3
0,1	2	0,07	1,87	0,057	3
0,5	2	0,192	1,8	0,097	5,2
1	2	0,35	1,73	0,126	7,3
2	2		1,65	0,149	9
5	2		1,59	0,175	11
10	2		1,557	0,197	12,6

(1) Pour reconnaître la présence de la potasse dans les eaux de lavage, on en recueillait une goutte sur un fil de platine et on en examinait la flamme à travers une cuve contenant une solution d'indigo. Cette méthode très sensible permet de caractériser la potasse dans une solution à 1 ‰.

La variation de la potasse adsorbée pour cent d'acide humique en fonction de la potasse restant pour cent dans la liqueur, à l'équilibre, peut être représentée par la courbe de la figure 7.

Cette courbe, de forme sensiblement exponentielle, est semblable à celles données en général par les phénomènes d'adsorption. Elle ne présente de plus aucune discontinuité : *la fixation de la potasse sur l'acide humique tient donc à une adsorption et non à des combinaisons définies, comme l'avaient indiqué Berthelot et André.*

J'ai représenté cette variation en coordonnées logarithmiques dans la figure 8. La droite obtenue montre que cette adsorption suit la loi de Freundlich. L'exposant étant dans ce cas 0,235, la formule représentant ce phénomène est :

$$X = K \cdot C^{0,235}.$$

Comme on pouvait le prévoir, les quantités de potasse dans l'acide humique sont beaucoup plus importantes avant le lavage qu'après. Mais ces analyses n'ont été possibles que pour les faibles concentrations, cas où la quantité de potasse adsorbée est une proportion très appréciable de la quantité de potasse restant en solution.

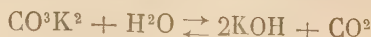
II. — ACIDE HUMIQUE ET CARBONATE OU BICARBONATE DE POTASSE

J'ai mesuré les poids de potasse adsorbée en mettant en présence, suivant le même mode que précédemment, de l'acide humique avec des solutions de carbonate ou de bicarbonate de potasse.

Carbonate de potasse ‰	Acide humique	Potasse adsorbée	Potasse adsorbée ‰
10 2	gr. 2 2	gr. 0,228 0,16	11,4 8
Bicarbonate de potasse ‰	Acide humique	Potasse adsorbée	Potasse adsorbée ‰
10 2	1,9 2	0,117 0,084	6,1 4,2

On voit donc que l'adsorption de la potasse, à concentration égale, est plus forte dans les solutions de potasse que dans celles de carbonate, et dans ces dernières plus forte que dans celles de bicarbonate.

Dans ce cas l'adsorption est en effet fonction de la mise en liberté de potasse dans la liqueur, en raison de l'équilibre de dissociation hydrolytique ci-dessous :



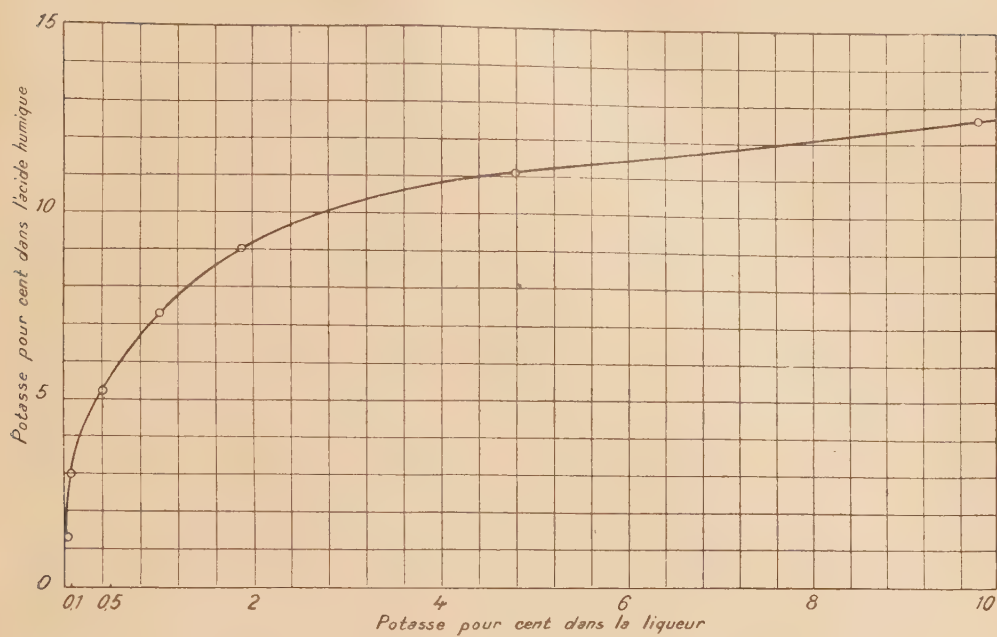
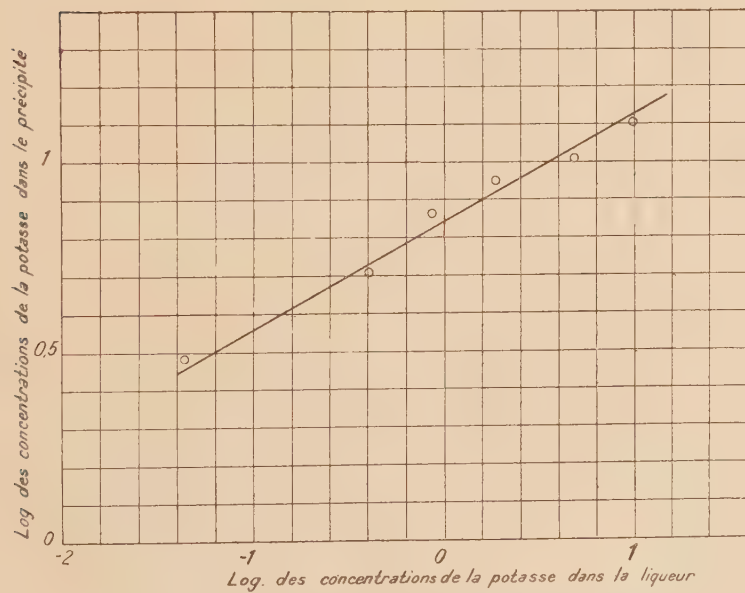


Fig. 7. — Adsorption de la potasse par l'acide humique.

Fig. 8. — Adsorption de la potasse par l'acide humique.
(Coordonnées logarithmiques).

une concentration plus grande en acide carbonique (cas des bicarbonates) tend à limiter cette réaction, et par suite à diminuer les quantités de potasse adsorbée.

III. — ACIDE HUMIQUE ET CHLORURE DE POTASSIUM

J'ai de même mesuré les poids de potasse adsorbée par l'acide humique, en présence de solutions de chlorure de potassium, pendant 36 heures avec une légère agitation. (1)

Chlorure de potassium ‰	Acide humique	Potasse adsorbée	Potasse adsorbée ‰
	gr.	gr.	
10	2	0,0136	0,68
2	2	0,0087	0,43

Les poids de potasse fixés sont beaucoup plus faibles que précédemment. En effet, l'adsorption tient à l'équilibre d'hydrolyse suivant :



elle est donc fonction de la quantité de chlorure de potassium hydrolysé ; la réaction étant limitée par la mise en liberté de l'acide chlorhydrique.

J'ai pensé que l'équilibre pouvait être déplacé dans le sens d'une plus grande formation de potasse ; en éliminant l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation il serait ainsi possible d'augmenter l'adsorption.

J'ai vérifié qu'en présence de carbonate de chaux, l'adsorption est beaucoup plus forte ; par suite de la combinaison de l'acide chlorhydrique avec le carbonate de chaux.

Chlorure de potassium ‰	Carbonate de chaux	Acide humique	Potasse adsorbée	Potasse adsorbée ‰
	gr.	gr.	gr.	
10	0,5	2	0,096	4,8
2	0,5	2	0,075	3,7

Ce cas se rencontre dans la terre végétale qui contient une assez forte proportion de carbonate de chaux. La potasse provenant des engrais à base de chlorure ou de nitrate de potassium y est ainsi insolubilisée suivant le mécanisme que je viens d'exposer.

(1) Contrairement aux expériences précédentes, aucune partie d'acide humique ne passe en solution pendant la durée du contact de ce dernier avec la liqueur.

Les quantités solubilisées sous l'influence des carbonates ou bicarbonates de potasse étaient déjà moins importantes que sous l'influence de la potasse.

QUATRIÈME PARTIE

ADSORPTION DE LA CHAUX ET DE LA MAGNÉSIE
PAR L'OXYDE FERRIQUE ET L'ALUMINE
DANS LA MÉTHODE D'ANALYSE PAR LES AZOTATES

La séparation de l'oxyde ferrique et de l'alumine d'avec les oxydes alcalino-terreux et la magnésie, par la voie humide, est, comme je l'ai montré dans la première partie de ce chapitre, très difficile à réaliser, en raison des adsorptions assez considérables par les sesquioxides pendant la précipitation.

Pour éviter ces erreurs H. Sainte-Claire DEVILLE avait indiqué la méthode de la voie moyenne ⁽¹⁾, basée sur la calcination des azotates, à une température modérée, toujours comprise entre le point d'ébullition de l'eau et la température à laquelle les sesquioxides perdent leur solubilité dans les acides.

L'usage de cette méthode très rapide et pratique a montré que la séparation de ces divers oxydes était encore incomplète. J'ai pensé que ces erreurs pouvaient être dues à des adsorptions, et dans le but d'améliorer ce procédé d'analyse j'en ai fait l'étude systématique.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

J'examinerai en premier *l'influence de la température de calcination des azotates* qui paraît être un des facteurs dominants de ces adsorptions.

Marche d'une expérience. — Des poids connus de fil de clavecin ou d'aluminium d'une part et de carbonate de chaux ou de magnésie d'autre part, étaient placés dans une petite capsule de porcelaine. Après avoir été mouillé avec de l'eau, le tout était mis en digestion dans de l'acide azotique pur, et passait ainsi en solution à l'état d'azotates.

La décomposition des azotates par la chaleur était ensuite réalisée dans des étuves maintenues à température constante ou sur des bains de sable pour les températures dépassant 250°.

Après le traitement par la chaleur, la masse était reprise avec 50 centimètres cubes d'une solution bouillante d'azotate d'ammoniaque à 4 0/0, conservée à chaud pendant une heure, puis lavée à l'eau bouillante jusqu'à disparition dans les eaux de lavage de la présence de la chaux ou de la magnésie. Il est certain que toutes les bases, jusqu'à la chaux inclusivement, décomposeraient l'azotate d'ammoniaque, si leurs azotates eux-mêmes avaient été partiellement atteints par la chaleur. Ainsi elles devraient nécessairement entrer en dissolution.

La chaux et la magnésie adsorbées étaient ensuite dosées dans le précipité. Dans

(1) *Ann. Ch. Ph.* t. 38, 1853, p. 5.

ce but, ce dernier était dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, puis les sesquioxides étaient précipités par l'ammoniaque, en présence de 1 gramme de chlorure d'ammonium, lavés par décantations successives avec des solutions d'azotate d'ammonium à 5 $\%$. La chaux et la magnésie étaient ensuite précipitées dans les eaux de lavage à l'état d'oxalate de chaux ou de phosphate ammoniaco-magnésien.

J'ai vérifié que la séparation de la chaux et de la magnésie d'avec les sesquioxides est dans ces conditions de dosage absolument complète ⁽²⁾.

Résultats expérimentaux. — Les tableaux suivants donnent les résultats de mes expériences :

I. — Oxyde ferrique et chaux

Solution		Mode de décomposition des azotates par la chaleur	CaO entraînée	CaO entraînée $\%$
CaO	Fe ² O ³			
gr. 0,56	gr. 0,144	Jusqu'au commencement de la décomposition de l'azotate de calcium. (apparition des vapeurs nitreuses) vers 500°.	gr. 0,016	11,4
0,56	0,1418	Jusqu'à la fin de la décomposition de l'azotate ferrique. (disparition des vapeurs nitriques) vers 350°.	0,0091	6,4
0,56	0,14	Jusqu'à la fin de la décomposition de l'azotate ferrique, vers 250°.	0,007	5
0,56	0,144	Jusqu'à la fin de la décomposition de l'azotate ferrique, vers 150°.	0,0057	3,9

II. — Alumine et chaux

Solution		Mode de décomposition des azotates par la chaleur	CaO entraînée	CaO entraînée $\%$
CaO	Al ² O ³			
gr. 0,56	gr. 0,166	Jusqu'à la fin de la décomposition de l'azotate d'aluminium. (disparition des vapeurs nitriques) vers 250°.	gr. 0,0034	2
0,56	0,166	Jusqu'à la fin de la décomposition de l'azotate d'aluminium, vers 150°.	0,0022	1,4

⁽²⁾ Dans toutes ces expériences :

1° Il est utile, après l'ébullition avec la solution d'azotate d'ammoniaque, d'introduire dans la capsule une goutte d'ammoniaque ; l'alcali ne doit causer aucun trouble dans la liqueur, ce qui prouve qu'aucune trace d'alumine et de fer n'existe plus en solution.

2° Il est très difficile de débarrasser complètement pendant le lavage la capsule de tout l'oxyde qui

III. — Oxyde ferrique et magnésie

Solution		Mode de décomposition des azotates par la chaleur	MgO entraînée	MgO entraînée 0/0
MgO	Fe ² O ³			
gr. 0,56	gr. 0,142	Jusqu'au commencement de la décomposition du sous nitrate de magnésie. (apparition des vapeurs nitreuses) vers 350°.	gr. 0,0192	13,5
0,56	0,1418	Jusqu'après la décomposition de l'azotate ferrique, en élevant la température jusqu'à 250° environ.	0,014	9,8
0,56	0,141	Jusqu'à la fin de la décomposition de l'azotate ferrique, vers 150°.	0,0014	1

IV. — Alumine et magnésie

Solution		Mode de décomposition des azotates par la chaleur	MgO entraînée	MgO entraînée 0/0
MgO	Al ² O ³			
gr. 0,56	gr. 0,166	Jusqu'au commencement de la décomposition du sous-nitrate de magnésie, (apparition des vapeurs nitreuses) vers 350°.	gr. 0,0104	6,3
0,56	0,166	Jusqu'après la décomposition de l'azotate d'alumine, en élevant la température jusqu'à 250° environ.	0,004	2,3
0,56	0,166	Jusqu'à la fin de la décomposition de l'azotate d'alumine, vers 150°.	0,0011	0,66

Il n'a pas semblé possible, pratiquement, de réaliser la décomposition des azotates à une température inférieure à 150° : car déjà à cette température, la décomposition complète demande plusieurs heures.

Mécanisme du phénomène. — L'azotate de chaux est décomposé à haute température avec mise en liberté de chaux. De même, l'azotate de magnésie éprouve une décomposition en sous-nitrate puis en magnésie.

Bien que la vitesse de cette réaction ne soit rapide que vers le rouge sombre pour la chaux, et vers 350° pour la magnésie, une proportion notable de ces bases

y adhère, aussi les parcelles d'oxyde étaient dissoutes dans un peu d'acide azotique, puis précipitées par l'ammoniaque en présence d'un peu d'azotate d'ammoniaque et le tout entraîné sur le filtre.

3° Le lavage était tel que le volume total des eaux de lavage (dans lesquelles est dosé ensuite la chaux ou la magnésie) était toujours de 500 centimètres cubes.

4° J'ai vérifié que les quantités d'azotate d'ammoniaque introduites dans ces eaux n'avaient aucune influence sur la précision du dosage de la chaux et de la magnésie.

peut être mise en liberté à plus basse température, et ceci d'autant plus que cette température se rapproche de ces dernières.

Ces bases sont alors très facilement adsorbées par l'alumine et l'oxyde ferrique. A l'état adsorbé elles ne réagissent presque pas sur l'azotate d'ammoniaque, et ainsi ne sont pas ramenées sous la forme de sels solubles; au contraire, la partie non adsorbée de ces bases passe très facilement en solution sous l'action de l'azotate d'ammoniaque.

Résumé. — On voit donc que dans la méthode d'analyse par les azotates :

1° Plus la décomposition des azotates aura été réalisée à basse température, moins la masse insoluble contiendra de chaux et de magnésie, à l'état adsorbé.

2° Pour une même température de décomposition, la quantité de magnésie adsorbée est plus considérable que celle de chaux.

3° Pour une même température de décomposition, le pouvoir adsorbant de l'oxyde ferrique est plus considérable que celui de l'alumine.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'AZOTATE D'AMMONIAQUE

Je viens de montrer que les entraînements, dans cette méthode d'analyse, sont fonction de la température de décomposition des azotates. Mais même en calcinant à la température de 150°, minimum compatible avec cette décomposition, les entraînements ne sont pas annulés. J'ai donc essayé de trouver de nouveaux perfectionnements à ce procédé.

J'ai cherché à diminuer l'entraînement en augmentant la concentration de l'azotate d'ammoniaque, et en le laissant agir pendant un temps plus long.

La décomposition des azotates était réalisée, vers 150°, jusqu'à la disparition des vapeurs nitriques ⁽¹⁾.

I. Oxyde ferrique ou alumine et chaux. — 1° La masse était reprise une seule

Solution			CaO	CaO
CaO	Fe ₂ O ₃		adsorbée	adsorbée %
gr.	gr.		gr.	
0,56	0,142	Solution d'azotate d'ammoniaque à 8 % pendant 1 heure.	0,003	2,1
0,56	0,1404	Solution d'azotate d'ammoniaque à 10 % pendant 1 heure.	0,0027	1,9
0,56	0,144	Solution d'azotate d'ammoniaque à 10 % pendant 3 heures.	0,0015	1

(1) 1° Voir les notes de la page 24.

2° Les décantations et filtrations, bien qu'étant beaucoup plus rapides que dans le cas des sesquioxides

fois avec 50 cm³ de solution bouillante d'azotate d'ammoniaque de concentration variable et laissée en présence à chaud pendant un temps variable, puis lavée à l'eau bouillante.

On voit donc que le traitement par une solution bouillante d'azotate d'ammoniaque à 5 ‰ qui débarrasse complètement de la chaux l'oxyde ferrique hydraté a été ici insuffisant.

2° La masse était reprise trois fois successivement avec 50 cm³ de solution bouillante d'azotate d'ammoniaque à 10 ‰, la liqueur surnageante étant chaque fois décantée. Enfin lavage par décantation à l'eau bouillante.

Solution

- I } $\begin{cases} \text{CaO} = 0,56 \text{ gr.} \\ \text{Fe}^2\text{O}^3 = 0,142 \text{ gr.} \end{cases}$ } L'adsorption a été complètement détruite par ce traitement.
- II } $\begin{cases} \text{CaO} = 0,56 \text{ gr.} \\ \text{Al}^2\text{O}^3 = 0,166 \text{ gr.} \end{cases}$ } L'adsorption a été complètement détruite par ce traitement.
- III } Solutions I et II } L'adsorption a été complètement détruite par ce traitement.
- mélangées

3° La décomposition des azotates par la chaleur en présence d'azotate d'ammoniaque (vers 150°) permet d'obtenir un entraînement nul, mais cette méthode n'est pas pratique, car les sesquioxides séparés ainsi sont d'une finesse telle qu'ils passent au travers des filtres.

II. *Oxyde ferrique ou alumine et magnésie.* — 1° La masse était reprise une seule fois avec 50 centimètres cubes de solution bouillante de nitrate d'ammoniaque à 10 ‰, conservée à chaud pendant une heure, puis lavée à l'eau bouillante.

	MgO	Fe ² O ³	MgO adsorbée	MgO adsorbée ‰
	gr.	gr.	gr.	
Solution I.....	0,56	0,142	0,001	0,6
		Al ² O ³		
Solution II.....	0,56	gr 0,166	traces	»

2° La masse était reprise trois fois successivement avec 50 centimètres cubes de solution bouillante d'azotate d'ammoniaque à 10 ‰, la liqueur surnageante étant chaque fois décantée. Enfin le lavage était effectué par décantation à l'eau bouillante.

hydratés, sont pourtant assez lentes, lorsqu'il y a de l'alumine. Pour éviter cet inconvénient, le résidu insoluble après deux décantations peut être dissous dans l'acide azotique bouillant et le tout décomposé par la chaleur vers 250°, puis repris avec 50 cm³ d'une solution bouillante d'azotate d'ammoniaque à 5 ‰, l'alumine et l'oxyde ferrique restent alors sous forme d'une matière dense et grenue et la continuation du lavage, par décantation est très rapide.

Solution

- I $\left\{ \begin{array}{l} \text{MgO} = 0,56 \text{ gr.} \\ \text{Fe}^2\text{O}^3 = 0,142 \text{ gr.} \end{array} \right\}$ L'adsorption a été complètement détruite par ce procédé.
- II $\left\{ \begin{array}{l} \text{MgO} = 0,56 \text{ gr.} \\ \text{Al}^2\text{O}^3 = 0,166 \text{ gr.} \end{array} \right\}$ L'adsorption a été complètement détruite par ce procédé.
- III $\left\{ \begin{array}{l} \text{Solutions I et II} \\ \text{mélangées} \end{array} \right\}$ L'adsorption a été complètement détruite par ce procédé.

3° La décomposition des azotates par la chaleur en présence d'azotate d'ammoniaque permet d'obtenir un entraînement nul, mais, comme je l'ai exposé pour la chaux, cette méthode n'est pas pratique.

Résumé. — Plusieurs ébullitions successives avec des solutions d'azotate d'ammoniaque, suivies de décantations, permet donc de solubiliser complètement la chaux ou la magnésie adsorbée par les sesquioxydes de fer ou d'aluminium et d'obtenir ainsi des résultats d'analyse exacts.

MÉTHODE DE DESSICCATION APRÈS PRÉCIPITATION PAR L'AMMONIAQUE

J'ai recherché une méthode de séparation plus pratique que celle des décantations successives.

Dans les solutions initiales les sesquioxydes étaient précipités en présence d'azotate d'ammoniaque avec 2 centimètres cubes d'une solution d'ammoniaque à 11 mol. par litre, puis le tout était desséché, sans dépasser 150° pour ne pas décomposer tout l'azotate d'ammoniaque. La masse était ensuite reprise et lavée par décantations à l'eau bouillante.

1° Oxyde ferrique ou alumine et chaux

	CaO	Fe ² O ³	NO ³ NH ⁴	CaO adsorbée
Solution I	gr. 0,56	gr. 0,141	gr. 2	0
		Al ² O ³		
		gr. 0,166		
Solution II	0,56	0,166	2	0

Les entraînements de chaux ont donc été nuls dans ce cas, de même si l'on prend un mélange des solutions I et II.

2° Oxyde ferrique ou alumine et magnésie

	MgO	Fe ² O ³	NO ³ NH ⁴	MgO adsorbée	MgO adsorbée %
	gr.	gr.	gr.	gr.	
Solution I	0,56	0,143	2	0,0014	
» II	0,56	0,143	4	0,0013	1 0,9
		Al ² O ³			
		gr.			
» III	0,56	0,166	2	0,001	0,6
» IV	0,56	0,166	4	0,001	0,6

Dans ces conditions l'entraînement de magnésie est donc très faible.

En pratique, on se trouve rarement en présence de concentrations de magnésie aussi forte que celle qui a été choisie ici, aussi par cette méthode les entraînements pourront être considérés comme nuls.

Conclusion. — *La méthode d'analyse par les azotates donne par suite, des résultats parfaitement exacts, en lui apportant les modifications ci-après :*

Dans la solution nitrique, les sesquioxides seront précipités, en présence d'au moins 2 grammes d'azotate d'ammoniaque avec une quantité d'ammoniaque aussi faible que possible, puis le tout ayant été desséché à 150°, la masse insoluble sera reprise et lavée par décantation à l'eau bouillante.

CHAPITRE II

SÉPARATION DES CORPS ADSORBÉS D'AVEC LES CORPS ADSORBANTS

PREMIÈRE PARTIE

SÉPARATION D'UN CORPS ADSORBÉ D'AVEC LE CORPS ADSORBANT PAR L'ACTION D'UNE FORCE ÉLECTROMOTRICE

Une particule en suspension dans l'eau porte en général une charge électrique et elle se dirige vers le pôle de signe contraire, lorsqu'on vient à créer une différence de potentiel. Si au contraire elle est retenue mécaniquement, par exemple par un diaphragme, on observe un déplacement de l'eau.

J'ai cherché à étudier ces phénomènes d'électrophorèse ou d'électroendosmose, dans le cas de particules adsorbées par un corps insoluble.

Mes expériences ont porté tout d'abord sur de l'alumine ayant adsorbé des acides ou des bases,

M. Ducru ⁽¹⁾ a, déjà, observé ainsi la séparation électrolytique entre l'oxyde de fer et le nickel ou le cobalt adsorbé par ce dernier.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Les alumines contenant divers corps à l'état adsorbé étaient disposées sur un diaphragme en coton de verre bouché, placé au tiers de la hauteur d'un tube en U de 2 centimètres de diamètre (figure n° 9) ⁽²⁾.

Le tube était rempli d'eau distillée et à la partie supérieure de chaque branche se trouvait une électrode constituée par un disque de platine porté par un fil de

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. 125, p. 436, 1897.

⁽²⁾ Les alumines avaient été, au préalable, lavées à l'eau bouillante jusqu'à la disparition dans les eaux de lavage de la présence du corps adsorbé.

même métal, la longueur de la colonne d'eau comprise entre les deux électrodes étant de 30 centimètres environ.

On faisait passer un courant électrique continu, sous une différence de potentiel de 110 volts aux bornes des électrodes, un milliampèremètre, en série avec l'appareil, mesurant l'intensité du courant.

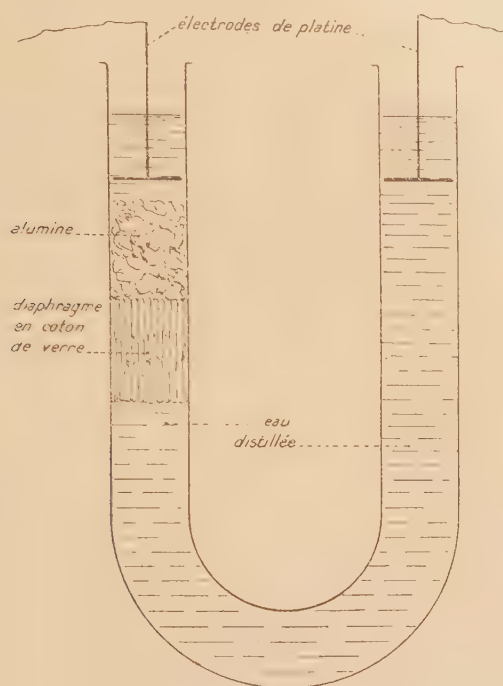


Fig. 9.

Avant le passage du courant, dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire à la température ordinaire et sans agitation, aucune quantité mesurable du corps soluble adsorbé ne passe en solution dans l'eau pendant 24 heures. Des résistances passives empêchent donc le système d'arriver à un état d'équilibre avec l'eau dans un temps appréciable.

I. — ALUMINE ET ACIDES

Les précipités d'alumine ayant adsorbé de l'acide chromique sont fortement colorés en jaune, et l'on peut ainsi se rendre compte facilement de la séparation des deux corps ; c'est, par suite, ce cas que j'ai tout d'abord étudié.

Après avoir placé dans le tube en U un précipité contenant : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,14$ gramme et CrO_3 adsorbé $\frac{0}{100} = 3,7$, une force électromotrice de 110 volts était créée aux bornes des électrodes, la branche où se trouve l'alumine étant prise pour cathode.

Alors qu'avant le passage du courant, l'acide chromique adsorbé est, comme je l'ai dit précédemment, insoluble dans l'eau, sous l'influence de cette force électromotrice, il passe rapidement en solution et ses ions cheminent dans le tube pour venir se concentrer autour des électrodes de signe contraire à la charge qu'ils portent. Au bout de 2 à 3 heures, le précipité ainsi que l'eau contenue dans la branche cathodique est parfaitement incolore et tous les ions CrO^4 sont rassemblés dans la partie supérieure de la branche anodique.

Marche du phénomène en fonction du temps

Durée du passage du courant	Intensités en milliampères	
0	1,2	
30 m.	2	
1 h.	3	
1 h. 30 m.	3,6	le précipité est presque complètement décoloré. le précipité est complètement décoloré. toute la branche anodique est colorée par les ions CrO^4 .
2 h.	5	
2 h. 30 m.	5,8	
3 h.	6,8	
3 h. 30 m.	6,95	
4 h.	5,3	
4 h. 30 m.	5,15	
5 h.	5	les ions CrO^4 se concentrent autour de l'anode.

Si l'on continue à faire passer le courant, les ions CrO^4 se concentrent de plus en plus autour de l'anode et l'intensité du courant tombe au bout de 24 heures à 0,5 milliampères, par suite de la diminution de la conductibilité de la colonne.

On comprendra la nécessité du diaphragme qui maintient l'alumine en haut de la branche cathodique ; cette dernière, suivant les propriétés des colloïdes, devrait rester en suspension autour de la cathode, mais en réalité, étant formée de grains relativement assez gros, l'action de la pesanteur l'emporte sur les forces électriques et, s'il n'y a pas de diaphragme, elle tombe au fond du tube ; la séparation se fait tout de même bien mais la solution chromique, dont la densité est plus élevée que celle de l'eau, tend aussi à retomber sur le précipité et empêche de se rendre compte nettement de la marche du phénomène.

Action du courant alternatif. — Si, au lieu d'un courant continu, on fait passer un courant alternatif, la séparation de l'acide chromique et de l'alumine ne se produit plus, pourtant, au bout de plusieurs heures, on remarque que tout le liquide est légèrement coloré ; en effet, l'acide chromique détaché pendant le passage du courant dans un sens a le temps de se diffuser un peu dans la colonne d'eau, car il n'est pas instantanément adsorbé à nouveau par l'alumine.

Action des corps dissous dans l'eau. — J'ai recherché si la séparation, sous l'influence de la force électromotrice, serait encore possible en remplaçant l'eau distillée par des solutions d'électrolytes.

a) *Nitrate d'ammoniaque* : En présence d'une solution de nitrate d'ammoniaque à 1 $\frac{0}{0}$, au bout de 12 heures, sous 4 volts, la séparation est insignifiante.

Avec une solution de nitrate d'ammoniaque à 0,1 $\frac{0}{0}$, la séparation est longue, mais elle se réalise néanmoins complètement.

b) *Ammoniaque* : En présence d'une solution d'ammoniaque à 0,2 mol. par litre, la séparation s'effectue normalement.

c) *Acides* : Par suite de la grande solubilité de l'alumine dans les acides, l'expérience n'a pas été possible.

Toutes les expériences précédentes ont été répétées sur des alumines ayant adsorbé de l'acide permanganique, phosphorique ou sulfurique. Sous l'action d'une force électromotrice, dans tous ces cas, les alumines ont été complètement débarrassées des acides adsorbés, les anions de ces derniers sont venus se concentrer autour de l'anode.

II. — ALUMINE ET BASES

1° *Chaux et baryte*. — Un précipité d'alumine ayant adsorbé de la chaux ou de la baryte était disposé sur le diaphragme en coton de verre, mais placé cette fois dans la branche anodique du tube en U.

Le tube était rempli d'eau distillée, j'ai fait agir une force électromotrice de 110 volts.

De petites quantités de liqueur étaient prélevées à différents endroits du tube avec une petite pipette et la présence de la chaux ou de la baryte y était recherchée avec des solutions d'oxalate ou de sulfate d'ammoniaque.

Les phénomènes observés ont été exactement du même ordre que pour les acides, la chaux ou la baryte passe en solution dans des temps comparables et les ions Ca ou Ba viennent se concentrer autour de la cathode.

2° *Oxydes de cuivre et de cobalt*. — Des précipités d'alumine ayant adsorbé soit de l'oxyde de cuivre soit de l'oxyde de cobalt ont été traités de la même façon.

Dans les deux cas, aucun transport n'a pu être observé.

La raison en est dans l'insolubilité de ces oxydes dans l'eau ; en effet :

a) En remplaçant l'eau par une solution de chlorure d'ammonium à 0,1 $\frac{0}{0}$, dans laquelle est soluble l'oxyde de cobalt, sous 8 volts, j'ai pu obtenir un commencement de séparation entre l'oxyde de cobalt et l'alumine (1).

b) En remplaçant l'eau par une solution d'ammoniaque à 0,4 mol. par litre, dans laquelle est soluble l'oxyde de cuivre, la séparation de celui-ci d'avec l'alumine a été complète (1).

Dans ces divers cas, sous l'action d'une force électromotrice, les alumines ont été complètement débarrassées des bases solubles adsorbées.

(1) Avant le passage du courant les oxydes de cuivre ou de cobalt sont insolubles, dans un temps égal à la durée de l'expérience, soit dans la solution ammoniacale soit dans la solution de chlorure d'ammonium.

GÉNÉRALISATION DU PHÉNOMÈNE

L'influence de la force électromotrice a été exactement la même sur les adsorptions par des précipités d'oxydes ferrique ou chromique.

Par contre, dans le cas des adsorptions par les précipités cristallins, dont la solubilité est appréciable, la séparation des corps adsorbés est accompagnée de la dissolution de l'adsorbant. Par exemple pour le sulfate de baryte, il y a dissociation du corps sous l'influence du courant électrique, l'acide sulfurique et la baryte passent peu à peu en solution, les ions SO_4 cheminent vers l'anode, les ions Ba vers la cathode.

QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ NÉCESSAIRE A LA SÉPARATION

La quantité d'électricité nécessaire à la séparation de l'alumine et de l'acide chromique, par exemple, est du même ordre de grandeur que la quantité d'électricité que demanderait la dissociation électrolytique de la même masse d'acide chromique.

MÉCANISME DU PHÉNOMÈNE

Le précipité étant en contact avec de l'eau pure, une petite proportion du corps adsorbé passe en solution ; mais, par suite de la lenteur de la diffusion (à froid et sans agitation) ainsi que de la résistance mécanique qu'offre l'amas des grains, cette solution ne se diffuse pas dans toute la masse du liquide. D'autre part, la vitesse de dissolution diminue considérablement quand on se rapproche de l'état d'équilibre, c'est-à-dire au fur et à mesure que la concentration du corps adsorbé croît dans la liqueur ; en pratique (comme le montrent les études que j'ai faites sur le lavage) des résistances passives annulent très rapidement cette vitesse, il faudrait un temps infini pour atteindre l'équilibre vis-à-vis de l'eau.

Au contraire, pendant le passage du courant, les traces du corps adsorbé solubilisées sont immédiatement transportées à l'état d'ions vers l'électrode de signe contraire. Le précipité est donc toujours en contact avec de l'eau pure, l'équilibre est continuellement déplacé dans le sens de la dissolution, qui peut ainsi se réaliser entièrement.

CONCLUSIONS

Si l'on soumet un corps insoluble, ayant adsorbé un corps soluble, à l'influence d'un courant électrique continu, le corps adsorbé passe complètement en solution et, ses ions venant se rassembler autour des électrodes de signe contraire à la charge électrique qu'ils portent, il est entièrement séparé du corps solide,

APPLICATION : PURIFICATION ELECTROLYTIQUE DES PRÉCIPITÉS

J'ai déduit des propriétés que je viens d'énoncer une méthode de purification rapide et complète des précipités.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

1° On filtre le précipité dans un creuset de Gooch, et au moment où le précipité se tasse tellement que l'eau de lavage ne passe plus que très difficilement, il suffit

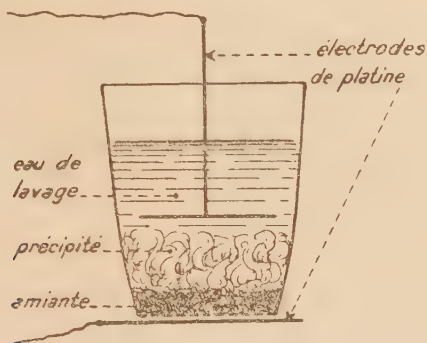


Fig. 10.

de disposer, comme le représente la figure 10, deux électrodes de platine ; l'une appliquée sous le fond du creuset et l'autre baignant dans l'eau que contient le creuset.

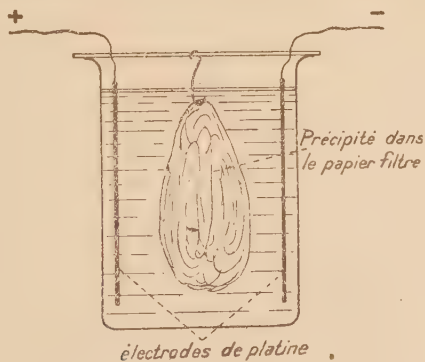


Fig. 11.

En faisant passer un courant continu de 110 volts dans un sens ou dans un autre, on éliminera complètement, en quelques minutes et avec 3 ou 4 centimètres cubes d'eau, les acides ou les bases adsorbées.

Ainsi par exemple, un précipité contenant 0,42 gr. d'alumine et ayant entraîné 3,7 % d'acide chromique a été totalement débarrassé de l'acide chromique par un courant de 0,4 ampère pendant 10 minutes (1).

2° De même, on peut soumettre à l'action d'un courant électrique continu, un précipité contenu dans un filtre sans plis, aplati et suspendu dans une cuve étroite entre 2 lames de platine, comme le montre la figure 11. La cuve, étant remplie d'eau, les corps entraînés par le précipité passent complètement en solution dans l'eau.

Ainsi, sous 110 volts (1), en une heure environ, le même précipité que précédemment a été nettoyé parfaitement par un courant de 25 milliampères.

Des procédés basés sur les mêmes principes pourront aussi être employés industriellement pour nettoyer rapidement de grandes quantités de matières insolubles (2).

(1) Il est parfaitement possible d'opérer avec un courant fourni par quelques accumulateurs, une dizaine de volts par exemple — seulement dans ce cas la séparation sera moins rapide — Dans ces conditions il est préférable de réduire, autant que possible, la distance existant entre les deux électrodes.

(2) Comme on l'a vu précédemment, ces procédés ne peuvent s'appliquer qu'aux précipités complètement insolubles, comme l'alumine ou l'oxyde ferrique, et non aux corps cristallins, comme les sulfates de plomb ou de baryte.

DEUXIEME PARTIE

§ 1. — ACTION SUR L'ADSORPTION DE L'AGITATION
AU MOMENT DE LA FORMATION DES PRÉCIPITÉS

Dans un travail récent P. DUTOIT et Ed. GROBERT ont observé qu'une agitation violente de la liqueur dans laquelle on forme certains précipités, a une influence sur les adsorptions par ces corps ⁽¹⁾ ; leurs expériences ont porté sur les entraînements de magnésie par l'oxalate de chaux et de chaux par le chromate ou le sulfate de baryte.

VOLMAR et STAHL ⁽²⁾ ont étudié, dans le même ordre d'idées les entraînements d'ions NO_3 par le sulfate de baryte et d'ions Mg par l'oxalate de strontium.

Ces divers auteurs avaient soin d'introduire le réactif en solution diluée et goutte à goutte dans la région où l'agitation est la plus forte ; ils sont parvenus ainsi à diminuer considérablement et même à annuler les entraînements par ces divers corps.

P. DUTOIT et Ed. GROBERT en concluent que l'adsorption est due, à ce que la concentration de la gaine liquide, retenue autour des grains du précipité, étant supérieure à celle des eaux mères, le produit de solubilité peut y être atteint et les sels dissous se déposent en même temps ; le phénomène serait d'autant plus intense que la différence de solubilité entre les sels et le précipité est plus grande.

Si cette interprétation est exacte on doit s'attendre à ce que par agitation très énergique au moment de la formation du précipité, l'adsorption puisse être supprimée.

J'ai recherché si, de même, *l'agitation pendant la précipitation* avait une influence sur les entraînements par les précipités d'alumine et d'oxyde ferrique.

Mes expériences ont été réalisées dans les cas suivants :

- 1) Entraînements de la chaux par l'oxyde ferrique,
- 2) Entraînements de l'acide sulfurique par l'alumine,
- 3) Entraînements de l'acide chromique par l'alumine.

Des solutions contenant des mélanges de chlorure ferrique et chlorure de calcium, ou nitrate d'aluminium et chromate de potassium, ou nitrate d'aluminium et sulfate d'ammonium, étaient violemment agitées à l'aide d'un agitateur en verre, entraîné par une turbine à eau.

L'ammoniaque était introduite *goutte à goutte*, en débutant avec une solution centinormale, puis avec des solutions plus concentrées lorsque les premières traces du précipité apparaissaient.

En vue d'obtenir la vitesse de réaction la plus lente possible les précipitations étaient, en outre, réalisées à température ordinaire.

Les quantités de chaux ou d'acide chromique ou d'acide sulfurique adsorbées

⁽¹⁾ Jour. Chim. Phys., p. 328, t. 19, 1921.

⁽²⁾ Comptes rendus, p. 1469, t. 178, 1924.

ont été exactement les mêmes que celles trouvées précédemment, dans les expériences faites avec seulement une très légère agitation pendant la précipitation.

En effet les adsorptions étudiées par les auteurs cités au début de ce paragraphe sont obtenues avec des corps « cristallins » qui possèdent une solubilité appréciable. En employant, pour commencer la précipitation, un réactif en solution très diluée, on obtient une sursaturation passagère, puis une formation d'un petit nombre de cristaux relativement gros ; une fois ce premier précipité amorcé, en continuant à ajouter goutte à goutte le réactif, l'agitation violente met les anciens cristaux au contact des nouvelles parties à précipiter. Ces cristaux grossissent et on empêche ainsi la multiplication des centres de cristallisation. La surface du précipité n'étant pas énorme, le poids de substance adsorbé qui est proportionnel à la surface devient négligeable.

Dans le cas du sulfate de baryte, l'emploi d'un réactif de précipitation très dilué avait, du reste, été signalé, auparavant, par J. JOHNSTON et L. H. ADAMS ⁽¹⁾ et M. H. Le CHATELIER, dans son cours de chimie analytique, conseille l'emploi d'une solution au millième de molécule de chlorure de baryum pour commencer la précipitation du sulfate de baryte, et en opérant à froid de façon à avoir une vitesse de réaction la plus lente possible.

Pour obtenir des résultats analogues, on peut aussi faire grossir les cristaux en abandonnant le précipité pendant plusieurs heures ou jours au contact de la liqueur dans laquelle il s'est formé.

Au contraire, dans le cas des précipités non cristallins, un grain ne grossit plus après sa formation, par suite de la complète insolubilité du corps, et l'introduction d'une nouvelle quantité de réactif forme de nouveaux cristaux. Il est seulement possible d'obtenir l'agglomération des grains entre eux, mais cela change peu de chose à l'adsorption, chaque grain conservant presque entièrement à sa surface les corps qu'il a entraînés. C'est là le cas de l'alumine et de l'oxyde de fer.

L'agitation violente, au moment de la précipitation, a donc une influence sur l'adsorption par ces précipités, seulement dans le cas où ils sont légèrement solubles.

Ce phénomène a pour cause une variation de la surface totale du corps adsorbant.

§ 2. — LAVAGE DES PRÉCIPITÉS PAR LE PROCÉDÉ LOUIS LUMIÈRE

Lorsqu'on dispose verticalement une bande d'un tissu quelconque, préalablement mouillé, de manière que son extrémité supérieure soit repliée et plonge dans une cuvette contenant de l'eau, on constate bientôt que cette eau chemine dans les interstices capillaires entre les fibres, pour venir finalement se résoudre en gouttelettes à l'extrémité inférieure.

⁽¹⁾ - Jour. of Am. Chem. Soc., Vol. XXXIII, N° 6, p. 829, 1911.

M. Louis LUMIÈRE appliqua les propriétés de cette sorte de siphon à un dispositif de lavage rapide des précipités ⁽¹⁾.

Cette appareil permettant d'obtenir un excellent lavage avec une très petite quantité d'eau, j'ai recherché s'il ne serait pas possible de séparer ainsi les précipités d'avec les corps solubles qu'ils ont entraînés par adsorption.

DISPOSITIF EXPÉRIEMENTAL

Sur une plaque de glace plane A (fig. 12), on place une bande B de tissu de coton croisé mouillé, dont on laisse pendre verticalement l'extrémité d'une longueur

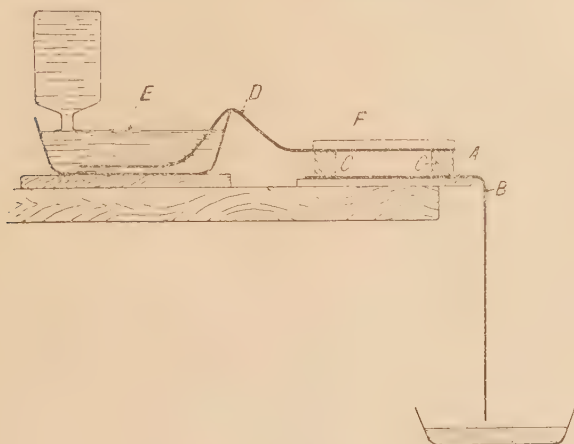


Fig. 12.



Fig. 13.

de 20 cm. environ. On pose ensuite sur ce tissu un cadre C (fig. 13) en ébonite, de 1 cm. d'épaisseur. On verse dans cette cuvette le liquide contenant le précipité, puis on étale sur le cadre une deuxième bande de tissu D dont une extrémité plonge dans la cuvette E contenant le liquide de lavage. Le niveau de celui-ci est maintenu constant à l'aide d'un flacon de Mariotte. On règle la hauteur de la cuvette de façon que la quantité de liquide apporté en D ne soit jamais supérieure à celle entraînée en B. On met enfin en place la glace dépolie F, en évitant d'emprisonner de l'air.

Le précipité est ainsi logé dans une cellule de 25 cm³ traversée par un courant très lent de liquide ⁽²⁾.

I. — SÉPARATION DE L'OXYDE FERRIQUE ET DE LA CHAUX PAR PRÉCIPITATION PAR L'AMMONIAQUE

J'ai montré dans le chapitre précédent que si l'on précipite 0,122 gr. d'oxyde ferrique au sein d'une solution contenant 4,83 % de chlorure de calcium, le précipité contient 14,2 % de chaux adsorbé, après lavage à l'eau bouillante.

⁽¹⁾ *Comptes Rendus*, t. 174, p. 1096, 1922.

⁽²⁾ Afin de permettre de recueillir facilement le précipité après le lavage, il est nécessaire d'intercaler une feuille de papier filtre entre le précipité et les toiles.

Au contraire ce même précipité peut être séparé complètement de la chaux par lavage avec 500 cm³ environ d'une solution bouillante d'azotate d'ammoniaque à 5 0/0.

Avec l'appareil Lumière :

1° Après un lavage avec 500 centimètres cubes d'eau froide, il restait encore dans le précipité une quantité importante de chaux.

2° Un lavage avec 200 centimètres cubes d'une solution froide de nitrate d'ammoniaque à 5 0/0 a permis d'éliminer complètement la chaux adsorbée. Un lavage avec 100 centimètres cubes de cette solution a été par contre insuffisant.

II. — SÉPARATION DE L'OXYDE FERRIQUE ET DE LA CHAUX PAR LA MÉTHODE DES AZOTATES

A partir d'une solution contenant 0,56 gr. de chaux et 0,14 gr. d'oxyde ferrique, le mode expérimental a été le même que celui indiqué dans le chapitre premier : mais au lieu de faire bouillir la masse insoluble avec du nitrate d'ammoniaque, puis lavage sur le filtre, elle était simplement lavée à l'aide de l'appareil Lumière.

1° Décomposition des azotates à 150° :

	CaO entraînée	CaO entraînée 0/0
Lavage avec 100 cm ³ de NO ³ NH ⁴ à 5 0/0.....	0,0017	1,2
Lavage avec 150 cm ³ de NO ³ NH ⁴ à 5 0/0.....	0,001	0,6
Lavage avec 250 cm ³ de NO ³ NH ⁴ à 5 0/0.....	traces	»

Un lavage dans ces conditions avec 250 centimètres cubes de solution de nitrate d'ammoniaque à 5 0/0 a donc été équivalent à 3 décantations successives avec cette solution bouillante et lavage ensuite à l'eau bouillante sur le filtre, suivant les résultats trouvés précédemment pour ces adsorptions.

2° Décomposition des azotates à 250° :

Aucune amélioration n'a été obtenue dans ce cas par le lavage à l'aide de l'appareil Lumière.

III. — SÉPARATION DE L'ALUMINE

ET DE L'ACIDE CHROMIQUE PAR PRÉCIPITATION PAR L'AMMONIAQUE

Un précipité de 0,143 gr. d'alumine a été réalisé au sein d'une solution de chromate de potassium à 0,5 0/0, puis lavé dans l'appareil Lumière avec 500 centimètres cubes d'eau froide, après lavage il restait sur l'alumine 0,0031 gr. de CrO³ adsorbé, soit 2,1 0/0.

Il est possible ainsi d'obtenir le même résultat par un lavage à froid que sur un filtre par un lavage à l'eau bouillante, pour lequel j'ai trouvé précédemment des adsorptions du même ordre.

RÉSUMÉ

Cet appareil ne permet donc pas de réaliser, par lavages à l'eau froide, la séparation complète entre les précipités et les corps solubles adsorbés.

Ces résultats montrent néanmoins que, par suite de la longue durée du contact entre le précipité et le liquide, les lavages dissolvent une quantité plus importante du corps adsorbé, pour un même volume de liquide que les lavages sur un filtre (même à l'eau bouillante). La filtration se poursuivant en outre automatiquement, cet appareil pourra être utilisé avec intérêt dans de nombreuses analyses chimiques.

CHAPITRE III

DÉPLACEMENT RÉCIPROQUE DES CORPS ADSORBÉS PAR LES PRÉCIPITÉS

PREMIÈRE PARTIE

LOIS DU DÉPLACEMENT RÉCIPROQUE DES CORPS ADSORBÉS PAR LES PRÉCIPITÉS

Deux substances adsorbables, simultanément en solution, peuvent se chasser réciproquement de la surface d'adsorption. Si l'une de ces substances est spontanément peu adsorbable, son adsorption peut être totalement empêchée par la présence d'une autre substance plus adsorbable.

Ainsi sur une préparation microbienne colorée avec un sol à 4 0/0 de bleu de méthylène, ce dernier peut être déplacé par un sol à 4 0/0 de bleu de Bismarck ou de chrysoïde, qui sont, comme le précédent, des colorants basiques.

A. ERIKSSON⁽¹⁾ et O. MEYERHOF⁽²⁾ ont montré qu'il était possible de déplacer, par du saccharose, l'invertase fixée sur de l'oxyde de fer et M. DEVAUX a remarqué que les sels de calcium déplaçaient les sels de potassium adsorbés par les tissus végétaux.

De même si l'on broie de la céruse dans de l'eau, cette eau peut ensuite être chassée par de l'huile ; au contraire si de l'argile contient de l'huile, cette dernière est facilement déplacée par de l'eau.

Ces quelques exemples de déplacement ne possèdent entre eux aucun lien, aussi je me suis proposé de rechercher si ces phénomènes présentaient un caractère de généralité et obéissaient à certaines règles.

Mes expériences ont porté sur des précipités d'alumine et de sulfure d'arsenic ayant adsorbé soit des acides soit des bases.

⁽¹⁾ *Zeit. für Physiol. Chemie*, 72, 313, 1911.

⁽²⁾ *Plügers. Archiv.*, 157, 251, 1914.

J'ai fait agir sur ces corps diverses substances, en solution, de composition et de fonction chimique bien définies et j'observais ensuite si le déplacement de la matière adsorbée avait été réalisé.

J'ai eu soin de n'employer dans ces expériences que des corps n'ayant absolument aucune action chimique soit sur l'alumine ou le sulfure d'arsenic, soit sur la matière adsorbée.

I. — DÉPLACEMENT DES ACIDES ADSORBÉS PAR L'ALUMINE

1^o **Acide chromique.** — Des précipités d'alumine ayant adsorbé de l'acide chromique (suivant le mode présenté au chapitre premier) ont été traités avec des solutions de divers corps.

L'acide chromique avait été choisi en raison de sa forte coloration jaune, qui permet de se rendre compte sans faire de dosages de sa séparation d'avec l'alumine.

A) *Action des chlorures, bromures, iodures, azotates et acétates alcalins.* — Le précipité d'alumine n'a pu être débarrassé complètement de l'acide chromique adsorbé ni par lavages avec 100 centimètres cubes d'une solution bouillante de chlorures, bromures, iodures, azotates ou acétates alcalins, à 5^o/₁₀, ni par ébullition de 10 minutes avec ces diverses solutions.

B) *Action des bicarbonates, carbonates et phosphates alcalins.* — Soit une solution contenant 0.143 gr. d'alumine et 0,5 gr. de chromate de potassium dans 100 centimètres cubes d'eau.

1^o Si l'on réalise la précipitation de l'alumine avec 1 gramme de bicarbonate d'ammonium à froid et qu'on lave avec environ 25 centimètres cubes de solution de bicarbonate d'ammonium à 5^o/₁₀, puis avec 100 centimètres cubes d'eau bouillante, *l'adsorption est nulle.*

2^o Si dans la même solution on réalise la précipitation de l'alumine avec 2 centimètres cubes d'une solution d'ammoniaque, on obtient le précipité jaune; mais, après lavage à froid avec 100 centimètres cubes environ d'une solution de bicarbonate d'ammonium à 5^o/₁₀, puis avec 100 centimètres cubes d'eau bouillante, *l'alumine est entièrement décolorée et l'adsorption est nulle.*

On obtient le même résultat avec les bicarbonates de sodium, de lithium, les carbonates neutres de sodium et d'ammonium, ainsi qu'avec le phosphate d'ammonium. Par contre, il a été impossible de décolorer l'alumine en la lavant avec 200 centimètres cubes d'une solution saturée d'acide carbonique.

Ces phénomènes tiennent à un déplacement de l'acide chromique par les acides carboniques et phosphoriques, ces derniers se fixant sur l'alumine.

3^o Après la décoloration par 100 centimètres cubes de phosphatè d'ammonium à 5^o/₁₀ du précipité de 0,139 gr. d'alumine ayant entraîné de l'acide chromique, j'ai lavé à l'eau bouillante (environ 500 centimètres cubes) jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de phosphate, le dosage de l'acide phosphorique a donné :

$$P^2O^5 \text{ adsorbé} = 0,015 \text{ gr. soit } P^2O^5 \text{ adsorbé pour } 100 = 10,7$$

Pour vérifier que l'alumine au contact du phosphate d'ammonium adsorbe de l'acide phosphorique, j'ai mis 0,134 gr. d'alumine préalablement précipitée en présence de 100 centimètres cubes d'une solution de phosphate d'ammonium à 5 ‰, pendant 24 heures avec une légère agitation ;

$$\text{P}^2\text{O}^5 \text{ adsorbé} = 0,021 \text{ gr. soit } \text{P}^2\text{O}^5 \text{ adsorbé pour } 100 = 15,6$$

Après décoloration par 100 centimètres cubes de bicarbonate d'ammonium à 5 ‰, puis lavage avec 500 centimètres cubes d'eau bouillante, le dosage de l'acide carbonique entraîné réalisé à l'aide de la méthode exposée ci-après, a donné environ :

$$\text{CO}^2 \text{ adsorbé} = 0,012 \text{ gr. soit } \text{CO}^2 \text{ adsorbé pour } 100 = 8,7$$

De même 0,134 gr. d'alumine en présence de 100 centimètres cubes d'une solution de bicarbonate d'ammonium à 5 ‰ pendant 24 heures a donné environ :

$$\text{CO}^2 \text{ adsorbé} = 0,016 \text{ gr. soit } \text{CO}^2 \text{ adsorbé pour } 100 = 11,9.$$

Si, du reste, après avoir précipité 0,139 gr. d'alumine au sein d'une solution

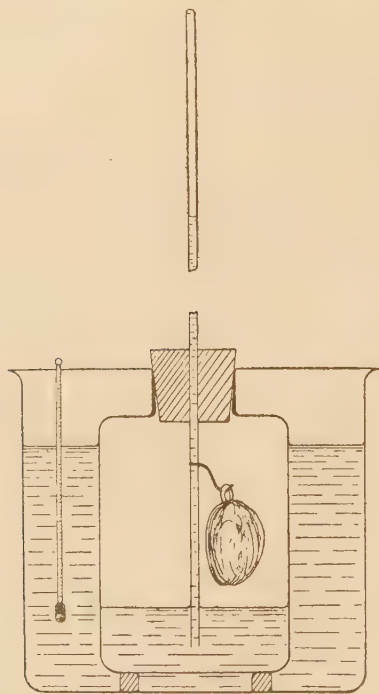


Fig. 14.

de chromate de potassium à 5 ‰ par du bicarbonate d'ammonium (conditions dans lesquelles l'entraînement est nul), on soumet le tout à l'ébullition pendant une heure de manière à chasser tout l'acide carbonique et l'ammoniaque, l'alumine fixe à nouveau l'acide chromique,

Les dosages d'acide carbonique ont été effectués à l'aide de l'appareil représenté par la figure 14, et constitué par un flacon de 100 centimètres cubes à large goulot, surmonté d'un long tube capillaire. Sous le bouchon était fixé un petit crochet en fil de fer, auquel était accroché le précipité contenu dans un papier filtre.

Le flacon contenait 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 50 %.

Une fois le précipité introduit dans le flacon, ce dernier était bouché hermétiquement, et une brusque secousse faisait tomber le papier filtre et son contenu dans l'acide.

L'alumine était dissoute et le dégagement d'acide carbonique, augmentant la pression à l'intérieur du flacon, le liquide montait dans le tube capillaire à une hauteur qui était mesurée.

L'appareil avait été gradué à l'avance en y introduisant de la même façon des poids connus de carbonate de chaux.

Le flacon, plongé dans un bac rempli d'eau, était maintenu ainsi à la même température pendant les diverses expériences.

C) *Action des sulfates, sulfures, arséniates, oxalates, tartrates, citrates alcalins.* — De même qu'avec les carbonates et phosphates, en lavant le précipité d'alumine, ayant adsorbé de l'acide chromique, avec environ 100 centimètres cubes d'une solution à 5 % de sulfates, sulfures, arséniates, oxalates, tartrates, ou citrates alcalins, puis avec 100 centimètres cubes d'eau bouillante, *l'alumine est entièrement décolorée et l'adsorption est nulle, ces acides se fixant sur l'alumine à la place de l'acide chromique.*

2° **Acide sulfurique.** — Des précipités d'alumine ayant adsorbé de l'acide sulfurique (suivant le mode présenté au chapitre premier) ont de même été traités avec des solutions de divers corps.

A) *Action des chlorures, bromures, iodures, azotates et acétates alcalins.* — Le précipité d'alumine n'a pu être débarrassé complètement de l'acide sulfurique adsorbé ni par lavages avec 100 centimètres cubes d'une solution bouillante d'un chlorure, bromure, iodure, azotate ou acétate alcalin, à 5 %, ni par ébullition de 10 minutes avec ces diverses solutions.

B) *Action des carbonates et phosphates alcalins.* — Si l'on réalise la précipitation de l'alumine avec une solution d'un bicarbonate, carbonate ou phosphate alcalins, *l'adsorption d'acide sulfurique est nulle.*

De même si après précipitation de l'alumine avec une solution d'ammoniaque, on lave le précipité avec une solution à 5 % d'un carbonate, bicarbonate ou phosphate alcalins, *l'alumine est entièrement débarrassée de l'acide sulfurique adsorbé et les acides carbonique ou phosphorique se fixent à sa place sur l'alumine.*

C) *Action des chromates, sulfures, arséniates, oxalates, tartrates et citrates alcalins.* — Un lavage à froid avec une solution à 5 % de ces sels, débarrasse de même complètement l'alumine de l'acide sulfurique adsorbé ; les acides chromique,

sulfhydrique, arsénique, oxalique, tartrique et citrique se fixant sur l'alumine à la place de l'acide sulfurique.

Résumé. — 1° Les actions des diverses solutions sur l'acide chromique adsorbé par l'alumine peuvent être classées de la façon suivante :

A	{	Chlorures	{	L'acide chromique fixé sur l'alumine y est resté entièrement et ces divers acides ne se sont pas fixés sur l'alumine.
		Bromures		
	{	Iodures		
		Azotates		
	{	Acétates		
B	{	Carbonates	{	L'acide chromique est entièrement déplacé par ces divers acides qui se fixent à sa place sur l'alumine.
		Bicarbonates		
	{	Sulfates		
		Sulfures		
	{	Oxalates		
		Tartrates		
C	{	Phosphates		
		Arséniates		
	{	Citrates		

Or les acides des sels A possèdent 1 fonction acide,

» » B » 2 fonctions acides,

» » C » 3 » »

L'acide chromique n'a donc pas été déplacé par les acides à une fonction acide, mais il a été entièrement déplacé par les acides à 2 ou 3 fonctions acides.

2° J'ai montré, de même, que les monoacides n'ont eu aucune action sur l'acide sulfurique adsorbé, tandis que les polyacides ont entièrement déplacé ce dernier.

3° Des précipités contenant 0,14 gr. d'alumine et ayant fixé de petites quantités d'acide phosphorique ont été lavés avec des solutions à 5 % de carbonate et de chromate alcalins : l'acide phosphorique n'a pas été déplacé et ces divers acides ne sont pas fixés sur l'alumine.

Donc un acide à deux fonctions acides ne peut déplacer un acide à trois fonctions acides, alors que le contraire a lieu intégralement.

4° Des précipités contenant 0,14 gr. d'alumine et ayant adsorbé de petites quantités d'acide carbonique ont été lavés avec une solution à 5 % de chromate alcalin (environ 200 centimètres cubes).

L'acide carbonique a été entièrement déplacé et l'alumine a fixé environ 7,5 % d'acide chromique, alors que le déplacement inverse peut aussi être réalisé.

Donc entre deux acides possédant le même nombre de fonctions acides, on a un véritable équilibre. Le corps adsorbé sera déplacé par l'autre corps, si ce dernier est en solution très concentrée.

II. — DÉPLACEMENT DES BASES ADSORBÉES PAR LE SULFURE D'ARSENIC

J'ai recherché si ces lois s'appliquent aussi lorsque les corps adsorbés sont des bases.

Les adsorptions par le sulfure d'arsenic ont été choisies pour ces expériences.

Si l'on précipite du sulfure d'arsenic par l'hydrogène sulfuré au sein d'une solution d'un sel de baryum, le précipité adsorbe de petites quantités de baryte.

Dans une solution d'acide arsénieux et de chlorure de baryum, amenée à 100 centimètres cubes, le sulfure d'arsenic était précipité à l'ébullition en présence de 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique concentré.

Les précipités, contenant 0,252 gr. de sulfure d'arsenic et ayant entraîné 0,003 gr. de BaO^2 (soit 1,2‰), étaient lavés à froid avec des solutions à 5‰ de chlorures de diverses bases, puis à l'eau bouillante jusqu'à la disparition de la présence de ces bases dans les eaux de lavage (1).

A	{	Chlorure de sodium	}	La baryte fixée sur le sulfure d'arsenic y est restée entièrement et ces bases ne se sont pas fixées sur le sulfure d'arsenic.
		Chlorure de potassium		
B	{	Chlorure cuivrique	}	La baryte fixée sur le sulfure d'arsenic a été déplacée entièrement et le sulfure d'arsenic a fixé environ 2‰ de ces diverses bases.
		Chlorure ferrique		
		Chlorure chromique		
		Chlorure d'aluminium		

Donc les bases à une fonction basique n'ont pas déplacé la baryte, qui a été, au contraire, déplacée par les bases à plusieurs fonctions basiques (exactement comme pour les acides).

CONCLUSIONS : LOIS DU DÉPLACEMENT RÉCIPROQUE DES CORPS ADSORBÉS

1° *Un corps adsorbé par un précipité peut être déplacé sur ce précipité par un corps de même fonction mais possédant une valence plus élevée.*

2° *Un corps adsorbé ne peut pas être déplacé par un corps possédant une valence moins élevée.*

3° *Dans le cas de deux corps de mêmes fonctions et possédant la même valence, le corps adsorbé sera déplacé par l'autre corps si ce dernier est en solution très concentrée.*

Cette action semble essentiellement physique ; elle peut dépendre de la charge électrique des particules, qui varie avec la valence et paraît, au contraire, être indépendante de leur nature chimique.

On peut remarquer l'étroite analogie existant entre les lois de ces déplacements et celle de SCHULZER, LINDER, PICTON et HARDY (2) sur la coagulation des colloïdes :

« Les ions portant la charge de signe opposé à celle du colloïde sont les précipitants les plus actifs, en même temps plus la valence de l'ion est grande (c'est-à-dire, plus il porte de charges électriques) plus l'action précipitante est notable. »

Ces recherches sont donc une nouvelle preuve de l'importance des phénomènes d'adsorption dans la chimie des colloïdes.

(1) Le dosage des bases était réalisé par une calcination ménagée du précipité dans une capsule tarée préalablement. Après volatilisation du sulfure d'arsenic, une pesée donnait le poids de base entraînée.

(2) *Zeit. Physik. Chem.*, t. 33, p. 385, 1900.

Journ. Praktische Chem., t. 25, p. 431, 1882 ; t. 27, p. 32, 1884.

De très nombreuses applications pourront être tirées de ces propriétés des déplacements des corps adsorbés par les précipités, j'en examinerai quelques unes dans la deuxième partie de ce chapitre.

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATIONS DES PHÉNOMÈNES DE DÉPLACEMENT

§ 1. — APPLICATION A LA CHIMIE ANALYTIQUE

Dans les analyses chimiques où l'on obtient un précipité ayant entraîné par adsorption un corps soluble, il sera donc possible de déplacer ce dernier par une substance répondant aux conditions définies précédemment, c'est-à-dire de même fonction et possédant une valence plus élevée ou moins égale, si l'on a pu choisir un corps facilement éliminable, par exemple par calcination, le précipité sera, après ce traitement, parfaitement purifié.

Ainsi de l'alumine, de l'oxyde ferrique ou chromique, ayant adsorbé des acides mono ou divalents pourront être complètement nettoyés par un lavage à froid, sur le filtre avec une solution à 5 % de bicarbonate d'ammoniaque. La calcination, destinée à sécher ces précipités, éliminera en même temps l'acide carbonique et les petites traces d'ammoniaque ⁽¹⁾.

L'application de ces propriétés des déplacements permettra, donc, dans de nombreuses analyses chimiques de se débarrasser par un simple lavage sur le filtre et à froid, de la totalité du corps entraîné.

§ 2. — DÉPLACEMENT PAR LA CHAUX DE LA POTASSE ADSORBÉE SUR L'ACIDE HUMIQUE.

MOBILISATION DANS LES SOLS DE LA POTASSE PAR LA CHAUX

Les études que j'ai faites dans le chapitre premier sur les adsorptions par l'acide humique, m'ont conduit à penser que la potasse fixée par l'acide humique pourrait aussi être déplacée par des corps de même fonction et possédant une valence plus élevée.

Or une des actions les plus importantes, exercée par la chaux et ses composés sur les constituants minéraux du sol est celle qui a pour résultat de solubiliser ou, comme l'on dit couramment, de mobiliser la potasse.

Les résultats ci-dessous donnent l'explication de ce phénomène, qui a été très souvent observé, et dont le mécanisme n'avait pas été déterminé jusqu'ici.

Dans ce but, j'ai réalisé les expériences suivantes :

1° 2 grammes d'acide humique contenant 1,3 % de potasse adsorbée ont été lavés avec une solution saturée de bicarbonate de chaux.

(1) J'ai vérifié que l'alumine était insoluble, à froid, dans le bicarbonate d'ammoniaque.

La potasse est passée complètement en solution et de la chaux s'est fixée à sa place sur l'acide humique.

2° 2 grammes d'acide humique contenant 0,43 % de potasse adsorbée ont été lavés avec une solution de chlorure de calcium à 5 %.

Le déplacement de la potasse par la chaux a de même été complet.

3° 2 grammes d'acide humique ont été mis en contact, pendant 36 heures avec une légère agitation, avec 250 centimètres cubes d'une solution formée d'un mélange de bicarbonate de potasse et de chaux en concentrations égales.

L'acide humique a adsorbé la chaux et non la potasse.

4° J'ai vérifié qu'en présence d'une solution de bicarbonate de chaux, l'acide humique adsorbe de la chaux.

Dans une solution contenant 0,6 gr. de chaux, 1,93 gr. d'acide humique a adsorbé 0,056 gr. de CaO (soit 3 %) en 36 heures, avec une légère agitation.

La mobilisation de la potasse dans les sols tient donc au déplacement de la potasse, adsorbée sur l'acide humique, par la chaux, sous l'influence des eaux chargées d'acide carbonique.

Après avoir vérifié qualitativement que l'acide humique adsorbe de l'oxyde ferrique, de la magnésie et de la baryte, j'ai de même observé qu'il est possible de déplacer la potasse adsorbée sur l'acide humique en lavant ce dernier avec des solutions de sels ferriques, de magnésie ou de baryte.

Les adsorptions par l'acide humique suivent, par suite exactement, les lois que j'ai déterminées pour les phénomènes de déplacement.

§ 3. — LE LAVAGE DES PAPIERS PHOTOGRAPHIQUES

L'élimination par lavages à l'eau de l'hyposulfite de soude retenu par les papiers photographiques, après le bain de virage, présente des difficultés très importantes.

Les travaux de Louis LUMIÈRE ⁽¹⁾ ont montré la nécessité d'un minimum de 6 bains successifs pour obtenir dans le papier une teneur d'hyposulfite assez faible, afin ne pas amener, par oxydation de ce dernier, une altération rapide du papier.

En pratique, l'élimination complète de l'hyposulfite n'est jamais atteinte.

J'ai pensé que cette solubilisation difficile devait tenir à l'adsorption de l'hyposulfite par les papiers. Si mon hypothèse était vérifiée, il pouvait donc être possible, au lieu d'éliminer par lavages à l'eau l'hyposulfite adsorbé, de le déplacer par un autre corps, suivant les lois que j'ai déterminées dans ce chapitre, et en choisissant un corps n'altérant pas à la longue le papier, les difficultés du lavage devaient être ainsi supprimées.

(1) Association belge de photographie, 1902 ; *Moniteur scientifique*, 1902.

ADSORPTION DE L'HYPOSULFITE DE SOUDE PAR LES PAPIERS PHOTOGRAPHIQUES

1. Existence du phénomène d'adsorption. — J'ai d'abord vérifié l'existence de l'adsorption de l'hyposulfite de soude par les papiers photographiques.

Des papiers au gélatino-bromure d'argent format 9/12 étaient débarrassés des sels d'argent par un traitement pendant une heure dans une solution d'hyposulfite de sodium à 20 ‰ puis lavés pendant 12 heures, séchés et pesés.

Les papiers étaient ensuite plongés, pendant une heure, dans un bain contenant 100 cm³ d'une solution d'hyposulfite de sodium à 20 ‰ puis lavés de diverses façons.

Après le dernier lavage, les papiers étaient rapidement essorés entre 2 feuilles de papier buvard et pesés à nouveau. Je connaissais ainsi le poids de solution imbibant le papier. Je dosais ensuite par une solution d'iode l'hyposulfite dans la dernière eau de lavage, ainsi que l'hyposulfite restant dans le papier.

Je pouvais ainsi comparer la concentration de l'hyposulfite dans la dernière eau de lavage avec la concentration de l'hyposulfite restant dans le papier après ce dernier lavage.

Le tableau ci-dessous montre que la concentration de l'hyposulfite dans le papier est toujours supérieure à la concentration de l'hyposulfite dans l'eau. Même en traitant par l'eau les papiers pendant 24 heures, on n'arrive pas à obtenir l'égalité des concentrations de l'hyposulfite dans le papier et dans l'eau de lavage; la difficulté de l'élimination de l'hyposulfite ne tient donc pas à la lenteur de vitesse de diffusion de l'hyposulfite à travers la gélatine, comme l'ont indiqué certains auteurs. Il est impossible d'enlever par des lavages tout l'hyposulfite contenu dans le papier,

Mode du lavage	Poids de solution imbibant le papier	Poids d'hyposulfite dans 100 cm ³ de la dernière eau de lavage	Poids d'hyposulfite correspondant au poids de solution imbibant le papier	Poids d'hyposulfite restant dans le papier
I { Lavage à deux reprises dans 200 cm ³ d'eau pendant 15 mi- nutes chaque fois.	1,14 gr.	0,0021 gr.	0,000024 gr.	0,0025 gr.
II { Lavage à deux reprises dans 200 cm ³ d'eau. La 1 ^{re} fois : pendant 15 minutes. La 2 ^e fois : pendant 24 heures.	1,13 gr.	0,0024 gr.	0,000027 gr.	0,0019 gr.
III { Lavage à trois reprises dans 200 cm ³ d'eau pendant 15 mi- nutes chaque fois.	1,242 gr.	0,00046 gr.	0,0000057 gr.	0,0016 gr.
IV { Lavage à quatre reprises dans 200 cm ³ d'eau pendant 15 mi- nutes chaque fois.	1,28 gr.	0,0003 gr.	0,0000038 gr.	0,0011 gr.

c'est donc bien un *phénomène d'adsorption*.

REMARQUE I. — J'ai vérifié à l'avance que le dosage de l'hyposulfite par l'iode présentait une sensibilité suffisamment grande pour titrer les très faibles quantités d'hyposulfite en présence desquelles je me trouvais.

On pourrait craindre que l'iode n'agisse sur la gélatine et sur les fibres du papier et qu'une légère erreur soit ainsi introduite, mais, d'une part, cette action est très lente, et d'autre part l'erreur introduite serait chaque fois la même. Or les mesures que j'ai faites sont non des mesures absolues, mais des mesures relatives, destinées à comparer entre eux divers modes de lavage.

REMARQUE II. — Les différences constatées entre la concentration d'hyposulfite dans la couche et dans l'eau de lavage ne peuvent être dues aux défauts d'agitation, car dans toutes les expériences, les cuvettes contenant les papiers ont été continuellement agitées, sauf pendant l'expérience de 24 heures où l'agitation a été intermittente.

Ces différences ne sont pas dues non plus à la formation, lors du fixage initial, d'hyposulfites insolubles; les mêmes résultats ayant été observés sur des papiers sans gélatine, ni sels d'argent, comme le prouvent les expériences suivantes.

Adsorption de l'hyposulfite de sodium par le papier. — Des papiers, sans gélatine, ni sels d'argent, format 9/12, préalablement pesés, ont été traités pendant une heure dans une solution d'hyposulfite de soude à 20 ‰. Après lavage à 2 reprises dans 200 centimètres cubes d'eau pendant 15 minutes chaque fois, ils étaient essorés, pesés rapidement, puis l'hyposulfite adsorbé y était dosé par l'iode comme précédemment.

Poids de solution imbibant le papier.....	2,1 gr.
Poids d'hyposulfite dans 100 cm ³ de la dernière eau de lavage.....	0,0019 gr.
Poids d'hyposulfite correspondant au poids de solution imbibant le papier	0,000039 gr.
Poids d'hyposulfite restant dans le papier	0,0013 gr.

Ces résultats sont donc du même ordre que dans les expériences concernant les papiers photographiques et montrent bien que la difficulté du lavage de ces derniers tient à l'adsorption de l'hyposulfite, principalement *par la fibre du papier*.

Adsorption de l'hyposulfite de sodium par les plaques photographiques. — Des essais similaires ont été effectués sur des plaques photographiques, mais je n'ai pu y caractériser aussi nettement un phénomène d'adsorption, c'est, en effet, un fait bien connu que l'élimination de l'hyposulfite est beaucoup plus facile sur les plaques que sur les papiers; ce résultat correspond bien à la conclusion que j'ai donnée plus haut, c'est-à-dire que l'adsorption se fait surtout par la fibre du papier.

2. Déplacement de l'hyposulfite de sodium par d'autres sels. — J'ai cherché à déplacer l'hyposulfite de sodium, suivant les lois que j'ai énoncées plus haut, par des sels de même fonction et possédant une valence au moins égale à celle de l'hyposulfite.

Ces corps se substituant à la place de l'hyposulfite dans le papier, je me suis trouvé en présence de grosses difficultés pour doser, par l'iode, l'hyposulfite restant dans le papier, de très nombreux corps agissant en effet aussi sur l'iode.

1° Action du bicarbonate de sodium.

Les papiers traités pendant une heure dans un bain d'hyposulfite de soude à 20 ‰, étaient égouttés puis lavés dans 200 centimètres cubes d'eau pendant quelques minutes. Les papiers étaient ensuite plongés dans un nombre variable de bains, contenant une solution de bicarbonate de sodium à 5 ‰, pendant 15 minutes chaque fois avec agitation.

A la sortie du dernier bain de bicarbonate, les papiers étaient rapidement essorés entre deux feuilles de papier buvard. Le bicarbonate de sodium s'étant substitué dans le papier à l'hyposulfite, je soumettais, pendant une heure, les papiers, contenus dans une petite fiole remplie d'eau, à un courant de gaz carbonique de façon à éviter de se trouver en présence de petites traces de carbonate de soude qui agissant sur l'iode, aurait ainsi rendu impossible le dosage de l'hyposulfite restant dans le papier ⁽¹⁾.

Nombre de traitements successifs par des solutions de bicarbonate de sodium à 5 ‰	Poids d'hyposulfite de sodium restant dans le papier après le traitement au bicarbonate de sodium
1	0,0009 gr.
2	0,0005 gr.
3	0,00035 gr.
4	traces négligeables (le dosage est impossible)

Après un traitement dans un bain de bicarbonate de sodium à 5 ‰, le poids de l'hyposulfite restant dans le papier n'est plus que de 0,0009 gr. alors qu'après un lavage à l'eau dans des conditions semblables il resterait environ dans le papier une quantité d'hyposulfite 3 fois plus considérable.

Enfin, après 4 traitements dans des bains successifs de bicarbonate de sodium il ne reste plus aucunes traces d'hyposulfite.

2° Action du bicarbonate d'ammonium.

Le traitement des papiers par des solutions de bicarbonate d'ammonium à 5 ‰ a donné des résultats analogues à ceux fournis par le bicarbonate de sodium.

CONCLUSIONS. — Je peux donc conclure que :

L'élimination de l'hyposulfite de sodium des papiers photographiques est beaucoup plus rapide et complète par lavage avec des solutions de bicarbonate de sodium ou d'ammonium que par lavages à l'eau.

Le bicarbonate de soude, qui a déplacé l'hyposulfite de soude dans le papier n'a aucune action, à la longue, sur ce dernier.

Des papiers photographiques, lavés ainsi avec des solutions de bicarbonate de soude, ont été conservés depuis deux ans sans qu'il s'y manifeste aucune altération.

REMARQUE. — De nombreux autres corps, dont les carbonates et phosphates alcalins déplacent aussi l'hyposulfite, mais la difficulté du dosage de petites quan-

⁽¹⁾ Pour réaliser cette méthode d'analyse, je me suis appuyé sur les travaux de M. AUGER (Bull. Soc. Chem., 1912, (4) t. 2, p. 729), et de M. LÉVIN (thèses, Paris, 1923).

tités d'hyposulfite en présence de ces corps ne m'a pas permis de faire des mesures précises.

§ 4. — DÉPLACEMENTS DANS LES ADSORPTIONS DES COLORANTS

Les phénomènes de teinture étant, dans certains cas, considérés comme des adsorptions, j'ai pensé que les lois, déterminées sur les déplacements réciproques des corps adsorbés par les précipités, pourraient peut-être, s'appliquer aux adsorptions de quelques colorants.

Il serait, en effet, particulièrement intéressant d'obtenir sur une fibre le déplacement du colorant, soit par un corps incolore, soit par une substance possédant une nuance différente. Le problème très délicat de la décoloration ou du changement de teinture d'un tissu aurait été ainsi résolu.

ADSORPTION DU ROUGE CONGO PAR L'ALUMINE

Pour simplifier le problème, la nature chimique des fibres étant mal connue, j'ai étudié tout d'abord l'adsorption du rouge congo par l'alumine.

Les oxydes basiques comme l'alumine adsorbent à chaud le colorant acide et prennent la couleur rouge caractéristique des sels ⁽¹⁾.

0,137 gr. d'alumine étaient donc mis en suspension dans 100 centimètres cubes d'une solution de rouge congo, pendant 6 heures sur un bain-marie bouillant. L'alumine était ensuite recueillie sur un filtre et lavée à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la présence du rouge congo dans les eaux de lavage ⁽²⁾.

Des mesures colorimétriques par comparaison m'ont montré que, pour une solution initiale à 0,001 %, l'alumine adsorbe 90 % du rouge congo, et 80 % environ pour une concentration initiale de 0,05 %.

J'essayais enfin de déplacer le rouge congo adsorbé en lavant l'alumine avec des solutions de divers sels. Le tableau suivant donne les résultats de mes expériences.

A	Chlorure de potassium à 5 %	aucune action
	Sulfate d'ammonium à 5 %	»
	» » 10 %	»
	Bicarbonate d'ammonium à 5 %	»
	Sulfite de sodium à 5 %	»
B	Cyanure de potassium à 5 %	»
	Phosphate d'ammonium à 5 %	déplacement complet
	Phosphate de sodium à 5 %	»
	Arséniste d'ammonium à 10 %	»
	Borate de sodium à 1,5 %	»

De même j'ai mis en présence de rouge congo à 0,05 %, pendant 6 heures, à chaud, une alumine contenant de l'acide phosphorique adsorbé (obtenue en la lavant

⁽¹⁾ E. WEDEKIND et H. RHEINOLDT, *D. Ch. G.*, t. 52, p. 1013, 1919.

⁽²⁾ Le papier filtre adsorbant aussi fortement le rouge congo, les filtrations et lavages étaient réalisés sur du coton de verre.

avec une solution de phosphate de sodium). Dans ces conditions l'alumine reste blanche : aucune trace de rouge congo n'a été adsorbée.

Il est donc possible de déplacer le rouge congo adsorbé (colorant acide) par un acide au moins trivalent.

J'ai vérifié que le phosphate de sodium n'a aucune action chimique sur le rouge congo, même à l'ébullition. J'ai conservé, pendant un an, un tube contenant un mélange de rouge congo et de phosphate de sodium, sans constater aucune différence dans la coloration avec un tube témoin rempli seulement de rouge congo de même concentration.

J'ai obtenu des résultats similaires avec des alumines ayant adsorbé du violet de Hoffmann.

ADSORPTION DU ROUGE CONGO PAR LE PAPIER

J'ai cherché à appliquer les résultats précédents à des adsorptions par les fibres.

Des papiers filtres (sans cendres) étaient plongés pendant 6 heures dans une solution chaude de rouge congo à 0,05 %. Après un lavage destiné à enlever l'excès de solution entraînée mécaniquement, ils sont fortement colorés en rouge.

Ces papiers ont été ensuite traités par des bains bouillants de phosphate ou d'arséniate de sodium. *Aucun déplacement n'a pu être constaté.*

Pour expliquer cette différence entre les adsorptions par l'alumine et par le papier, j'ai fait la supposition suivante :

L'acide phosphorique déplace le rouge congo, parce qu'en raison de sa valence il est plus adsorbé par l'alumine que ce dernier.

Au contraire sur le papier, l'acide phosphorique est moins adsorbé que le rouge congo et ne peut donc pas le déplacer.

Dans le but de vérifier cette hypothèse j'ai réalisé les expériences suivantes :

Les carbonates ainsi que les sels de magnésie étant énergiquement retenus par les fibres, les trois papiers désignés ci-dessous ont été traités pendant 6 heures dans la même solution chaude de rouge congo :

- 1° Papier ne contenant aucun sel,
- 2° Papier ayant adsorbé de l'acide carbonique,
- 3° Papier ayant adsorbé des sels de magnésie.

Alors que le premier a pris la couleur rouge caractéristique, le deuxième est devenu seulement rose pâle et le troisième est resté presque incolore.

L'acide carbonique ou les sels de magnésie adsorbés ont donc empêché le papier de fixer le colorant rouge congo.

Mais réciproquement il a été absolument impossible de déplacer par un carbonate ou un sel de magnésie le rouge congo adsorbé par le papier.

CONCLUSIONS

Les lois du déplacement réciproque des corps adsorbés ne s'appliquent pas intégralement aux phénomènes de la fixation des colorants par les fibres.

Ces expériences vérifient donc le fait, admis depuis longtemps, que le mécanisme de la teinture est beaucoup plus complexe que celui des adsorptions par les corps minéraux insolubles bien définis comme l'oxyde de fer ou l'alumine. Il est donc possible, comme l'hypothèse en a été émise par WITT ⁽¹⁾, par SISLEY ⁽²⁾ ou par KNECHT ⁽³⁾, que, dans ces cas, on ne se trouve pas seulement en présence d'une adsorption, mais, soit d'une combinaison chimique, soit d'une dissolution des colorants dans les fibres.

⁽¹⁾ *Farber Zeitung*, p. 1, 1890.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. 23, p. 865, 1900 ; p. 919, 1908.

⁽³⁾ *Jour. of ch. Ind.*, t. 7, p. 621 ; p. 457, 1889.

Jour. Soc. Dyers and Colourists, p. 104, 1888 ; p. 71, 1889.

CHAPITRE IV

POUVOIR CATALYTIQUE DES CORPS ADSORBÉS

Le pouvoir catalytique d'un corps varie souvent considérablement avec le mode de préparation de ce corps. De nombreuses études sur la catalyse ont aussi démontré qu'une petite quantité d'une impureté peut diminuer et même quelquefois annuler le pouvoir d'un catalyseur (poisons des catalyseurs). Inversement une réaction peut être catalysée avec succès par le mélange de deux corps, alors que chacun des deux corps pris séparément n'est qu'un catalyseur médiocre.

Ces derniers faits ont été notamment remarqués dans les études de H. STOTT TAYLOR et R. MARTIN BURNS (1), sur l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone.

ARMSTRONG et T. P. HILDITCH (2) dans un travail sur l'action de l'alumine et de certains autres oxydes augmentant l'activité du nickel catalyseur, expliquent ces phénomènes par l'adsorption d'un des corps par l'autre, mais leurs expériences ne permettent pas de savoir exactement si l'on se trouve en présence d'une adsorption ou simplement d'un mélange.

Je me suis donc proposé d'étudier systématiquement les variations du pouvoir catalytique d'un corps sur lequel a été préalablement fixé de petites quantités d'autres matières ; j'ai fait varier la nature des corps adsorbés, et, pour un même corps, la quantité adsorbée.

J'ai choisi, comme catalyseur, l'alumine, car elle peut adsorber un grand nombre d'oxydes à fonction, soit acide, soit basique. Mes expériences ont porté sur la décomposition de l'éther par la chaleur, en présence d'alumine, réaction déjà utilisée par J. B. SENDERENS (3) et par P. SABATIER et A. MAILHE (4).

ÉTUDE DU POUVOIR CATALYTIQUE D'ALUMINES AYANT ADSORBÉ DIVERS AUTRES CORPS

La déshydratation catalytique de l'éther se réalise avec augmentation de volume suivant la réaction



(1) *Jour. of Am. Chem. Soc.*, t. 43, Juin 1921 ; t. 43, Septembre 1921 ; t. 45, Avril 1923.

(2) *Proc. Roy. Soc.*, t. 103, p. 586, 1923.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, t. 3, 1908, p. 832.

(4) *Ann. Phys. Chim.*, 8^e série, t. 20, 1910, p. 289.

Cette décomposition était réalisée dans un appareil à volume constant et dont les différentes parties étaient portées à une même température, telle que la condensation de la vapeur d'eau formée ne puisse se réaliser.

La mesure de la pression dans l'appareil, connaissant la pression initiale de la vapeur d'éther, et la température, donnait, en fonction du temps, la proportion d'éther décomposé.

Dispositif expérimental. — La nécessité de maintenir tout l'appareil à la température de réaction (250°) n'était pas compatible avec l'emploi d'un manomètre à mercure. Je me suis donc servi du dispositif déjà employé par BODENSTEIN et KATAYAMA ⁽¹⁾ et par J. JOANNIS ⁽²⁾, consistant en un manomètre en verre à déformation élastique, sur le principe du manomètre métallique de Bourdon, faisant partie de la chambre à réaction.

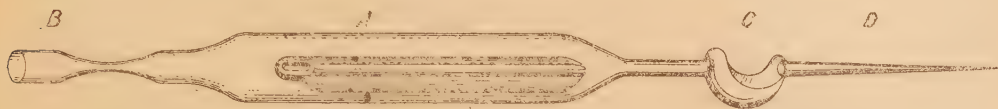


Fig. 15.

L'appareil représenté dans la figure 15, était réalisé en verre de Thuringe soudé. Le catalyseur, placé dans une nacelle de porcelaine, de 68 millimètres sur 8 millimètres, au fond de laquelle on étalait 0,5 gr. d'alumine, se trouvait à l'intérieur de la chambre de réaction A, tube cylindrique de 1,8 cm. de diamètre et 10 centimètres environ de longueur. A une extrémité était soudé un tube B de plus petit diamètre, portant un étranglement. Le manomètre C soudé à l'autre extrémité, était obtenu en soufflant au milieu d'un tube de verre de 4 millimètres de diamètre une sphère à parois très minces de 20 millimètres de diamètre ; on ramollissait ensuite à la flamme la plus grande partie de la sphère, à l'exception d'un fuseau correspondant à son cinquième environ et l'on aspirait brusquement. On peut comparer la forme du manomètre ainsi obtenu à celle d'une tranche de melon.

Le manomètre portait à son extrémité, mais sans communication avec elle, une aiguille D, formée d'une tige de verre effilée, d'un diamètre pourtant suffisant pour en assurer la rigidité.

Si une dépression ou surpression venait à se produire dans l'appareil, l'aiguille se déplaçait dans un plan vertical vers le haut ou vers le bas. Ce déplacement atteignait environ 2 millimètres pour une atmosphère et était mesuré à l'aide d'une lunette à oculaire micrométrique.

L'appareil solidement fixé sur un support rigide était disposé dans un four électrique. Le tube B était soudé avec du mastic Golaz à un ensemble de deux

⁽¹⁾ *Zeit f. Phys. Chim.*, t. 69, p. 26, 1909.

⁽²⁾ Thèses, Paris, 1921.

robinets à trois voies, permettant de le mettre en communication avec un manomètre à mercure, une pompe à vide et un ballon contenant la vapeur d'éther.

La capacité du tube était de 26 centimètres cubes.

Graduation du manomètre. — Le tube à réaction étant maintenu à la température choisie, le manomètre en verre était comparé à un manomètre à mercure, soit en comprimant de l'air dans l'appareil soit en y faisant le vide.

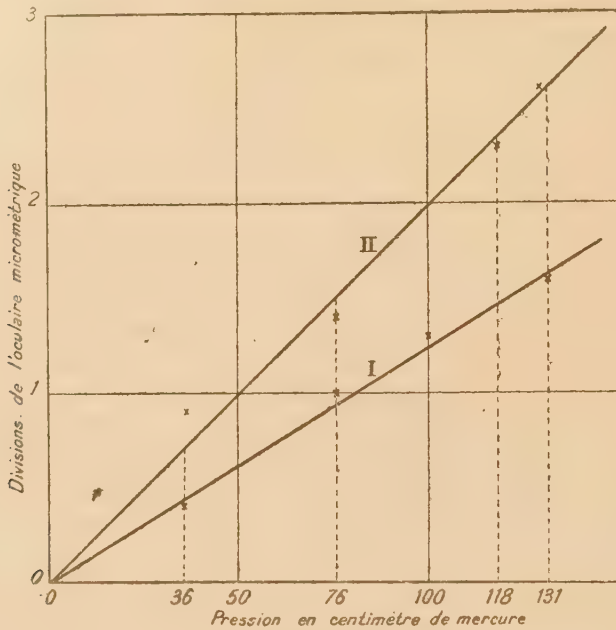


Fig. 16.

Le tableau ci-après donne les graduations de deux des manomètres employés.

	Pressions en cm de Hg	Divisions du micromètre
Manomètre n° 1	0	0
	36	0,4
	76	1
	100	1,3
	131	1,6
Manomètre n° 2.	0	0
	37	0,9
	76	1,4
	118	2,4
	129	2,6

Le diagramme représenté dans la figure 16 montre que dans la limite des erreurs de ces expériences, on considère les déviations de l'aiguille comme une fonction linéaire de la pression.

Il est nécessaire de réaliser la graduation du manomètre à la température à laquelle on doit opérer ensuite, la variation en étant assez grande avec la température.

Marche d'une expérience. — Après avoir fait le vide dans l'appareil, ce dernier était mis en communication avec un ballon contenant de l'éther, jusqu'à ce que l'appareil fût rempli de vapeur d'éther, sous sa tension maxima à 18°, c'est-à-dire environ 41,25 cm. de mercure. Cette opération était recommencée une deuxième fois dans les mêmes conditions.

La position du manomètre ayant été notée, le tube à réaction était isolé du reste de l'appareil en fondant au chalumeau la partie étirée du tube de communication.

Il était alors rapidement porté à 250° et maintenu ensuite à cette température constante ; les températures étaient indiquées par un thermomètre à mercure fixé le long du tube à réaction.

Catalyseurs. — J'ai comparé les catalyseurs suivants

- I. — Alumine pure précipitée par l'ammoniaque d'une solution de nitrate d'aluminium, lavée à fond par décantation dans l'eau bouillante et séchée dans le vide à 250°.
- II. — La même alumine, calcinée au rouge pendant une demi-heure.
- III. — Alumine obtenue par oxydation de l'aluminium en présence de mercure.
- IV. — Alumine contenant moins de 1 % de SO^3 adsorbé (1).
- V. — Alumine contenant 8 % de SO^3 adsorbé (2).
- VI. — Alumine contenant 15 % de P^2O^5 adsorbé (3).
- VII. — Alumine contenant 7,7 % de CuO adsorbé (4).
- VIII. — Alumine contenant 15 % de CaO adsorbé (4).
- IX. — Alumine contenant 4,5 % de CaO adsorbé (4).
- X. — Alumine contenant 2,5 % de CoO adsorbé (4).
- XI. — Alumine contenant 6,5 de TuO^3 adsorbé (5).
- XII. — Alumine précédente, soumise à un courant d'hydrogène à 250° de façon à amener l'oxyde TuO^3 à l'état de Tu^2O^5 .

(Toutes les aluminés III à XII ont été séchées dans le vide à 250°).

Résultats. — Lorsque la température à l'intérieur du four était fixée à 250°, je notais toutes les 5 minutes les déviations du manomètre en verre, jusqu'au moment où la pression devenait sensiblement constante à l'intérieur du tube à réaction.

(1) Obtenue en précipitant l'alumine d'une solution de sulfate d'alumine.

(2) Obtenue en précipitant l'alumine au sein d'une solution de sulfate d'ammoniaque à 5 %.

(3) Alumine pure mise en suspension pendant 24 heures, avec agitation, dans une solution de sulfate d'ammoniaque à 10 %.

(4) Obtenues en précipitant l'alumine du nitrate d'alumine au sein de solutions de nitrate de cuivre, de chaux à 5 % et à 20 %, ou de cobalt.

(5) Alumine pure mise en suspension pendant 24 heures dans une solution d'acide tungstique à 10 %.

Les résultats de mes expériences sont indiqués dans le tableau suivant :

Temps en minutes	Alumines											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
0	115	80	110	102	98	83	80	77	78	78	85	127
5	130	87	125	115	110	88	85	79	80	83	93	150
10	152	96	138	125	123	93	91	80	84	89	100	170
15	165	104	150	135	132	98	96	81	87	93	106	185
20	175	110	160	145	139	102	100	83	89	97	111	195
25	180	117	170	150	145	104	104	84	90	100	115	200
30	185	122	177	155	149	105	107	85	91	102	118	203
35	190	126	182	160	153	106	109	85	91	105	123	206
40	195	130	186	165	156	106	110	85	92	107	126	208
45	200	132	190	168	160	107	111	86	92	107	130	210
50	202	133	192	171	161	107	111	86	93	108	133	211
55	204	135	194	172	162	107	111	86	94	108	135	212
60	205	136	195	173	162	107	111	86	94	108	138	212
65	206	137		174							140	
70	207	138		175							142	
75	208	138		175							144	
80	209											

J'ai construit avec ces chiffres le diagramme représenté dans la figure n° 17, où sont portés en abscisses les temps en minutes et en ordonnées, les pressions en centimètres de mercure.

Ces courbes donnent, pour chaque catalyseur étudié, la quantité d'éther décomposée en fonction du temps, et par suite permettent de comparer le pouvoir catalytique des différentes alumines.

Elles vérifient le fait connu que les alumines pures et non calcinées sont d'excellents catalyseurs, puisqu'en une heure la décomposition est presque complète. Celle-ci correspond en effet à une pression de 220 centimètres de mercure.

Ainsi que l'avait aussi indiqué J. B. SENDERENS l'alumine calcinée au rouge est beaucoup moins active ; ces faits sont conformes aux expériences de M. GUICHARD ⁽¹⁾ sur la silice et le nickel, les propriétés catalytiques augmentent et diminuent en même temps que les propriétés adsorbantes quand on fait subir à ces corps certaines modifications que produit la chaleur.

Les corps adsorbés par l'alumine, même en très petite quantité, changent considérablement le pouvoir catalytique de cette dernière, alors que l'oxyde bleu de tungstène augmente seul l'activité de l'alumine (expérience XII), les autres corps la diminuent et certains même, comme la chaux l'annulent presque (expérience VIII).

On comprend ainsi pourquoi SENDERENS et SABATIER avaient observé des différences dans les pouvoirs catalytiques des alumines provenant de diverses préparations ; en effet, elles adsorbent pendant leur précipitation de petites quantités

(1) Bull. Soc. Chim., (4) 33, p. 647, 1922.

d'impuretés qui suffisent à amener les différences observées ; par exemple, l'alumine provenant de la précipitation à partir du sulfate d'alumine est un mauvais catalyseur, car elle a fixé par adsorption une petite quantité d'acide sulfurique (cas de l'alumine IV).

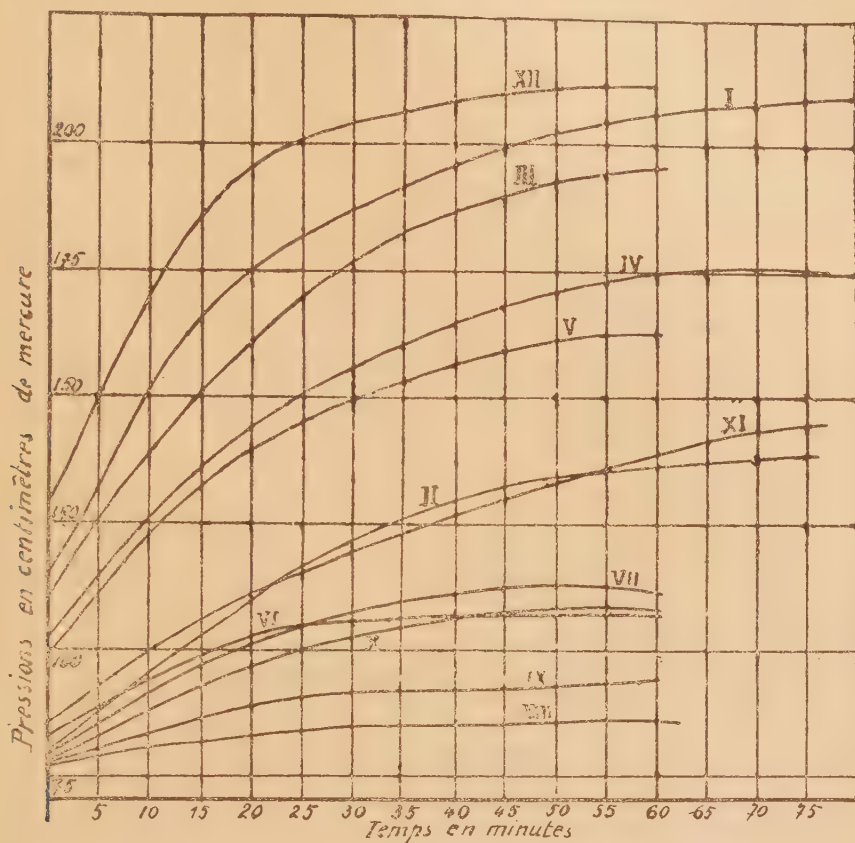


Fig. 17.

Si l'on compare mon travail avec ceux des auteurs précédents, on peut remarquer que ces derniers avaient rangé les catalyseurs de la décomposition de l'éther dans l'ordre suivant (en commençant par les plus actifs) :

Oxyde bleu de tungstène,
 Alumine,
 Sulfate d'alumine,
 Phosphate d'alumine,
 Oxydes de cuivre, de cobalt, chaux.

Si je réalise le même classement sur les corps que j'ai employés j'obtiens :
 Alumine ayant adsorbé de l'oxyde bleu de tungstène,
 Alumine pure,

Alumine ayant adsorbé de l'acide sulfurique,

Alumine ayant adsorbé de l'acide phosphorique,

Alumine ayant adsorbé des oxydes de cuivre, de cobalt, ou de la chaux.

De plus pour l'acide sulfurique et la chaux, le pouvoir catalytique est d'autant plus faible que la quantité de SO_3 ou de CaO adsorbée est plus considérable.

Il semble donc que les corps adsorbés masquent le pouvoir catalytique de l'alumine, et substituent leurs propriétés à celles de cette dernière.

M. KLEINSTÜCK ⁽¹⁾ avait du reste déjà montré qualitativement qu'il est possible de catalyser les réactions suivantes :

1° Oxydation de l'alcool méthylique,

2° Réduction de l'acide carbonique,

3° Décomposition de l'eau oxygénée,

en employant des alumines ayant adsorbé du cuivre, du palladium, du manganèse, aussi bien qu'avec ces derniers corps seuls ⁽²⁾.

Conclusions. — Il résulte de ces expériences :

1° *Les catalyseurs, dont l'action semble dépendre de leur très grande porosité, voient leur activité notablement modifiée par l'adsorption des corps étrangers.*

2° *Plus les quantités adsorbées sont importantes, plus le pouvoir catalytique se rapproche de celui propre au corps adsorbé.*

Dans ces derniers cas, l'adsorbant semble jouer uniquement un rôle de support, la catalyse étant un phénomène se passant entièrement à la surface, c'est-à-dire à l'endroit où se trouve le corps adsorbé.

⁽¹⁾ Zeit. für angewandte Chemie, 23, heft 24, 1910, p. 1105.

⁽²⁾ Mes résultats sont aussi en accord avec les expériences et la théorie de LANGMUIR sur la catalyse (Jour. Am. Chem. Soc., t. 37, p. 1163, 1915) qui conclue que l'effet des poisons est de recouvrir la surface du catalyseur.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL

I. — ADSORPTION DANS LES ANALYSES CHIMIQUES

Le but principal de ce travail a été la détermination de méthodes tendant à éviter les erreurs produites dans les analyses chimiques par les adsorptions qui se manifestent lors de la formation des précipités.

J'ai tout d'abord, dans le cas des adsorptions par le sesquioxyde de fer et l'alumine, isolé et étudié l'influence des différents facteurs de l'adsorption et ainsi j'ai pu définir expérimentalement les conditions d'adsorption minima.

1° Action des lavages. — J'ai mis en lumière la grande difficulté de l'élimination des corps adsorbés par lavages.

J'ai montré sur les adsorptions des acides par l'alumine que les lavages sur le filtre ne dissolvent qu'une petite partie du corps adsorbé. Des résistances passives empêchent le système d'évoluer vers l'établissement d'un nouvel équilibre avec l'eau pure et il faudrait un volume d'eau infini pour enlever tout le corps adsorbé.

Parmi les causes de ces résistances passives, on peut citer la vitesse relativement grande d'écoulement de l'eau à travers le précipité, ainsi que le fait que cette eau ne passe pas régulièrement à travers toute la masse du solide.

En effet si l'on réalise le lavage, avec l'appareil Lumière, dans lequel la vitesse d'écoulement de l'eau est beaucoup plus lente, et le contact solide-liquide plus intime, la quantité de corps adsorbé solubilisé est sensiblement plus importante.

De même une action très énergique de l'eau à l'ébullition provoque dans certains cas la dissolution d'une grande proportion du corps adsorbé. J'ai pu même observer pour des faibles quantités d'acide chromique adsorbé par de l'alumine, la purification complète de cette dernière par un traitement à 3 reprises pendant 10 minutes, par de l'eau à l'ébullition.

Moins le corps adsorbé est soluble, moins il sera éliminé sous l'action de l'eau.

Ainsi la magnésie entraînée par les sesquioxydes est beaucoup plus difficile à éliminer que la chaux.

Si le corps adsorbé est très insoluble, par exemple : adsorptions d'oxyde de cuivre ou de cobalt par de l'alumine, il sera impossible d'en éliminer même de petites quantités par une action prolongée d'eau pure.

Au contraire, en remplaçant l'eau par une solution d'un solvant approprié, par

exemple l'azotate d'ammoniaque pour la magnésie, on obtiendra des résultats semblables à ceux décrits précédemment pour l'action de l'eau sur les corps adsorbés solubles.

2° *Action d'une agitation violente pendant la précipitation.* — L'agitation violente, au moment de la précipitation a une influence sur l'adsorption par ces précipités, mais seulement dans le cas où ils sont légèrement solubles comme le sulfate de baryte ou l'oxalate de chaux.

En effet le réactif étant introduit goutte à goutte en solution très diluée, l'agitation violente met les anciens cristaux au contact des nouvelles parties à précipiter, ces cristaux grossissent, empêchent ainsi la multiplication des centres de cristallisation. La surface du précipité n'étant pas énorme, le poids de substance adsorbé devient négligeable.

Au contraire l'agitation violente n'a aucune action sur l'adsorption par les précipités rigoureusement insolubles comme l'oxyde ferrique ou l'alumine.

3° *Perfectionnement de la méthode analytique de séparation des sesquioxides d'avec la chaux et la magnésie.* — J'ai recherché la cause des erreurs auxquelles donne lieu la séparation des sesquioxides d'avec la chaux et la magnésie dans la méthode d'analyse par les azotates de H. Sainte-Claire Deville.

J'ai montré que plus la décomposition des azotates aura été réalisée à basse température, moins la masse insoluble contiendra de chaux et de magnésie à l'état adsorbé. J'ai observé l'influence du traitement des sesquioxides par des solutions diversement concentrées en azotate d'ammoniaque et suivant de différents modes opératoires, dans le but de solubiliser la chaux et la magnésie adsorbées.

J'ai enfin préconisé, afin d'obtenir avec cette méthode très rapide, des résultats parfaitement exacts de précipiter, tout d'abord les sesquioxides par l'ammoniaque, en présence d'azotate d'ammoniaque, puis de dessécher le tout sans dépasser 150°. Il suffit alors de laver le résidu insoluble à l'eau bouillante, par décantations successives, pour obtenir une séparation complète.

4° *Purification électrolytique des précipités.* — J'ai observé que si l'on soumet un corps insoluble, ayant adsorbé un corps soluble, à l'influence d'un courant électrique continu, le corps adsorbé passe complètement en solution et ses ions venant se rassembler autour des électrodes de signe contraire à la charge électrique qu'ils portent, il est entièrement séparé du corps solide.

Le courant électrique enlevant le corps adsorbé au fur et à mesure de sa dissolution agit comme un lavage avec un volume d'eau infini. J'ai déduit de ces propriétés une méthode de purification rapide et complète des précipités.

Ainsi par exemple en faisant passer un courant continu dans un sens ou dans un autre, à travers un creuset de Gooch, on élimine complètement en quelques minutes et avec 3 ou 4 centimètres cubes d'eau, les acides ou les bases adsorbés. Si les corps adsorbés ne sont pas solubles dans l'eau, il est nécessaire de remplacer l'eau par une solution d'un solvant approprié, comme l'ammoniaque pour l'oxyde de cuivre.

5° *Déplacement réciproque des corps adsorbés par les précipités.* — Ayant étudié l'action de diverses solutions sur quelques corps adsorbés, j'ai observé la possibilité du déplacement, sur le précipité, d'un corps adsorbé par un lavage avec une solution d'un autre corps, suivant les règles ci-après que j'ai déterminées :

1° Un corps adsorbé par un précipité peut être déplacé sur ce précipité par un corps de même fonction, mais possédant une valence plus élevée.

2° Un corps adsorbé ne peut pas être déplacé par un corps possédant une valence moins élevée.

3° Dans le cas de deux corps possédant la même valence, le corps adsorbé sera déplacé par l'autre corps, si ce dernier est en solution très concentrée.

Dans les analyses chimiques où l'on obtient un précipité ayant entraîné par adsorption un corps soluble, il sera possible, ainsi, de déplacer ce dernier par une autre substance. Si l'on a pu choisir un corps facilement éliminable, par exemple, par calcination, le précipité sera après ce traitement parfaitement purifié.

Cette méthode permet donc dans de nombreux cas de se débarrasser complètement des corps adsorbés.

Plusieurs méthodes, tendant à éviter dans les analyses chimiques les erreurs produites par les adsorptions ont été ainsi déterminées dans ces recherches. Particulièrement, au moyen de la purification électrolytique ou du déplacement réciproques des corps adsorbés, il sera, généralement, possible d'éliminer complètement et rapidement les impuretés entraînées par adsorption par les précipités.

II. — QUESTIONS DIVERSES

1° *Adsorption de la potasse par l'acide humique. Mobilisation dans les sols de la potasse par la chaux.* — J'ai étudié le problème de la fixation dans les sols de la potasse apportée sous une forme soluble. J'ai constaté qu'une des fonctions de l'acide humique était d'insolubiliser la potasse. Il adsorbe la potasse des sels de potasse sans qu'il se forme de combinaisons définies ; la présence du carbonate de chaux facilite cette adsorption, en déplaçant l'équilibre de dissociation hydrolytique des sels de potasse dans le sens de la mise en liberté de cette dernière.

Les règles que j'ai énoncées sur le déplacement réciproque des corps adsorbés m'ont permis d'expliquer le phénomène très important de la mobilisation, dans les sols, de la potasse par la chaux, en montrant le déplacement de la potasse sur l'acide humique, sous l'action des eaux chargées de bicarbonate de chaux.

2° *Pouvoir catalytique des corps adsorbés.* — Ayant étudié systématiquement les variations du pouvoir catalytique de l'alumine sur laquelle avait été préalablement fixé de petites quantités d'autres matières, j'ai démontré que les catalyseurs voient leur activité notablement modifiée par l'adsorption de corps étrangers ; plus les quantités adsorbées sont importantes, plus le pouvoir catalytique se rapproche de celui propre au corps adsorbé, ce dernier masquant les propriétés de l'adsorbant.

J'ai expliqué, ainsi, pourquoi le pouvoir catalytique de certaines substances peut varier avec leur mode de préparation, ainsi que l'action de « certains poisons »

qui, adsorbés, recouvrent toute la surface du catalyseur et dissimulent par suite les propriétés catalytiques de ce dernier.

3° *Lavage des papiers photographiques.* — Recherchant des applications dans la voie que j'ai ouverte sur les phénomènes du déplacement des corps adsorbés, j'ai trouvé que la difficulté du lavage des papiers photographiques tenait à une adsorption et qu'une élimination complète et rapide de l'hyposulfite pouvait être obtenue en lavant les papiers avec une solution de bicarbonate de soude, ce dernier déplaçant l'hyposulfite de soude adsorbé.

III. — INTERPRÉTATION THÉORIQUE

Dans les cas étudiés, je n'ai jamais rencontré de combinaisons chimiques ; j'étais donc bien en présence, uniquement d'une adsorption.

Pour les adsorptions des sels par l'oxyde ferrique, l'alumine, l'acide humique, j'ai démontré l'existence dans la solution d'un équilibre de dissociation hydrolytique dont est fonction l'adsorption.

Je peux donc conclure que l'adsorption est déterminée par la mise en liberté d'acides ou de bases sous l'influence d'un équilibre de dissociation hydrolytique du sel dissous. Ces acides ou bases se fixent sur la matière solide et l'adsorption croît ou décroît par l'action de certains corps suivant que ces derniers déplacent l'équilibre de dissociation hydrolytique dans le sens de la mise en liberté des acides et des bases ou dans le sens contraire.

Donc, bien qu'il n'y ait pas de combinaisons chimiques, la fonction chimique des corps adsorbants et adsorbés joue un rôle considérable : les corps insolubles adsorbent le radical acide ou basique d'un sel suivant qu'ils possèdent eux-mêmes une fonction basique ou acide.

Les études que j'ai réalisées sur le déplacement des corps adsorbés m'ont permis d'apporter une vérification du fait qu'un corps est adsorbé d'autant plus facilement que sa valence est plus élevée.

J'ai confirmé l'importance du rôle que les phénomènes d'adsorption jouent dans la chimie des colloïdes.

J'ai fait l'étude de la variation de l'adsorption en fonction de la concentration initiale du corps dissous, dans le cas des adsorptions de la chaux par l'oxyde ferrique, des acides chromiques et sulfuriques par l'alumine et de la potasse par l'acide humique. Les courbes obtenues montrent que l'adsorption croît d'abord rapidement puis de plus en plus lentement lorsque la concentration devient grande. Je n'ai pu pourtant dans aucun cas mettre en évidence l'existence d'une limite.

J'ai constaté que les adsorptions de l'acide sulfurique par l'alumine et celles de la potasse par l'acide humique vérifiaient la formule de Freundlich.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER	
<i>Etude de certains phénomènes d'adsorption</i>	
1 ^{re} PARTIE. — Adsorption de la chaux par l'oxyde ferrique.....	5
2 ^e PARTIE. — Adsorption des acides par l'alumine.....	11
§ 1. — Adsorption de l'acide chromique	12
§ 2. — Adsorption de l'acide sulfurique	14
3 ^e PARTIE. — Adsorption de la potasse par l'acide humique.....	18
4 ^e PARTIE. — Adsorption de la chaux et de la magnésie par l'oxyde ferrique et l'alumine dans la méthode d'analyse par les azotates	23
CHAPITRE II	
<i>Séparation des corps adsorbés d'avec les corps adsorbants</i>	
1 ^{re} PARTIE. — Séparation d'un corps adsorbé d'avec le corps adsorbant par l'action d'une force électromotrice	30
APPLICATION : Purification électrolytique des précipités	35
2 ^e PARTIE. — § 1. Action, sur l'adsorption, de l'agitation au moment de la formation des précipités.	37
§ 2. Lavage des précipités par le procédé Louis Lumière.....	38
CHAPITRE III	
<i>Déplacement réciproque des corps adsorbés par les précipités</i>	
1 ^{re} PARTIE. — Lois du déplacement réciproque des corps adsorbés par les précipités	42
2 ^e PARTIE. — Applications des phénomènes de déplacements.	
§ 1. — Applications à la Chimie analytique.....	48
§ 2. — Déplacement par la chaux de la potasse adsorbée sur l'acide humique, mobilisation dans les sols de la potasse par la chaux	48
§ 3. — Le lavage des papiers photographiques	49
§ 4. — Déplacements dans les adsorptions des colorants	53
CHAPITRE IV	
<i>Pouvoir catalytique des corps adsorbés</i>	
Etude du pouvoir catalytique d'alumines ayant adsorbé divers autres corps	56
RÉSUMÉ GÉNÉRAL.....	63

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ LES RÉACTIONS PHOTOCHEMIQUES

VU ET APPROUVÉ :

Paris le 14 Octobre 1925

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

P. LAPIE.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES, 49, Boulevard Saint-Michel, Paris. 834.
Octobre 1925.
